

AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DE FLUORETOS DA ÁGUA ATRAVÉS DA ADSORÇÃO EM MICA

Anna Carla Ribeiro

Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia do Ambiente

Orientadoras: Doutora Elizabeth da Costa Neves Fernandes de Almeida Duarte

Doutora Maria Manuela Morais

Júri:

Presidente: Doutor António José Guerreiro de Brito, Professor Associado com Agregação do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa.

Vogais: Doutora Elizabeth da Costa Neves Fernandes de Almeida Duarte, Professora Catedrática Aposentada do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa, orientadora.

Vogais: Doutora Maria Madalena Calado Santos Sobral da Fonseca, Investigação Auxiliar do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa.

Agradecimentos

Aos meus pais, por todo o esforço que já fizeram, e ainda fazem, para me proporcionar boas condições de estudo. E além disso, por me apoiarem em todas as etapas da vida!

À professora Doutora Elizabeth Duarte, por ter-se dedicado imensamente ao assunto, por todo o apoio demonstrado desde o início da jornada e pelo carinho.

À professora Doutora Madalena Fonseca, por toda a disponibilidade e interesse manifestado.

Ao colega de pesquisa, Doutor Leonardo Paulino Werneck Ceolin, pela oportunidade do tema.

À professora Doutora Maria Manuela Moraes, por me receber na Universidade de Évora.

Ao meu marido Lincoln Guimarães, por me acompanhar nessa caminhada de fé que é o viver: “Meu amor é seu. Mas dou-te mais uma vez, meu bem”.

Resumo

A poluição das massas de águas superficiais e subterrâneas por fluoretos é uma questão ambiental preocupante.

A qualidade da água para consumo humano pode ter efeitos adversos resultantes da ingestão de altas dosagens deste elemento, cujo excesso se deve às emissões por fontes naturais, industriais e até à implementação de políticas favoráveis à fluoretação artificial e sistêmica das águas de abastecimento público, as quais carecem de aprofundamento sobre suas consequências.

Este estudo teve como objectivo avaliar o potencial de materiais micáceos como meio adsorvente natural na remoção de fluoretos em solução aquosa, podendo dar um contributo para o avanço científico na preservação deste bem tão essencial.

Para avaliar a interação do pH com a eficiência de remoção de fluoretos, em solução aquosa, procedeu-se à caracterização mineralógica do material e do seu ponto de carga zero protónica (PCZ) com o objetivo de clarificar os mecanismos destes materiais a serem utilizados em águas para consumo humano com níveis elevados de flúor.

Os resultados das análises por microsonda eletrónica do material micáceo revelaram uma elevada percentagem de grupos hidroxilos na sua composição química. O PCZ indicou que a gama de pH próximo da neutralidade conduz a um equilíbrio da carga protónica líquida, resultante da interação entre a carga superficial e a composição da fase aquosa circundante, alterando as cargas superficiais dos bordos do mineral.

Durante este processo, a mobilidade dos grupos hidroxilos (OH^-) gerou posições livres nos bordos dos cristais, onde tendencialmente o ião F^- o substituiu, possibilitando assim a sua capacidade de remoção. Estes resultados indicam que os minerais micáceos apresentam potencial para a remoção de fluoretos sob condições controladas de pH associada a uma eventual influência granulométrica. Diferentes granulometrias poderão favorecer o aumento da área superficial de seus bordos, permitindo ampliar as probabilidades de posições de troca entre OH^- e F^- .

Palavras Chave: Adsorventes Naturais, Minerais Micáceos, Adsorção, Fluoreto e Eficiência de Remoção.

Abstract

Pollution of the surface and groundwater bodies by fluorides is a worrying environmental issue.

The quality of water for human consumption may have adverse effects resulting from the ingestion of high dosages of this element, the excess of which is due to emissions from natural, industrial sources and to the implementation of policies favoring artificial and systemic fluoridation of public water supply, which need to be examined in depth.

The objective of this study was to evaluate the potential of micaceous materials as a natural adsorbent in the removal of fluorides in aqueous solution, which could contribute to the scientific advance in the preservation of this essential resource.

In order to evaluate the interaction of the pH with the fluoride removal efficiency in aqueous solution, the mineralogical characterization of the material and its proton zero charge point (PCZ) was performed in order to clarify the mechanisms of these materials to be used in water for human consumption with high levels of fluoride.

The results of electron microprobe analyze of micaceous material revealed a high percentage of hydroxyl groups in their chemical composition. PCZ indicated that the pH range close to neutrality leads to a balance of the net protonic charge, resulting from the interaction between the surface charge and the composition of the surrounding aqueous phase, by changing the surface charges of the mineral edges.

During this process, the mobility of the hydroxyl groups (OH^-) generated free positions at the edges of the crystals, where the F^- ion tended to replace it, thus enabling its removal capacity. These results indicate that micaceous minerals have the potential to remove fluorides under controlled pH conditions associated with a possible granulometric influence. Different granulometries may favor the increase of the surface area of its edges, allowing to increase the probabilities of exchange positions between OH^- and F^- .

Keywords: Natural Adsorbents, Micaceous Minerals, Adsorption, Fluoride and Removal Efficiency.

Índice

AGRADECIMENTOS	I
RESUMO	II
ABSTRACT	III
ÍNDICE	IV
LISTA DE FIGURAS	V
LISTA DE TABELAS	VI
ABREVIATURAS	VII
1. INTRODUÇÃO	09
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
2.1. Descoberta do Flúor como Elemento Químico	11
2.2. Propriedades do Flúor	12
2.3. Fontes Naturais de Emissão de Fluoreto	13
2.4. Fontes Antropogénicas de Emissão de Fluoreto	16
2.5. Histórico de Fluoretação das Águas de Abastecimento Público	18
2.6. Fontes de Ingestão de Fluoreto	20
2.7. Dosagem Diária de Ingestão de Fluoreto	22
2.8. Efeitos do Fluoreto na Saúde Humana	23
2.9. Legislação	25
2.10. Métodos de Desfluoretação da Água	29
2.10.1. Mecanismos de Adsorção	32
2.10.1.1. Fatores que Influenciam o Mecanismo de Adsorção	33
2.10.1.1.1. pH	33
2.10.1.1.2. Ponto de Carga Zero (PCZ)	34
2.10.1.1.3. Ponto de Carga Protónica Líquida Zero (pH _{CPLZ})	35
2.10.1.1.4. Aniões Coexistentes em Solução	36
2.10.1.1.5. Temperatura	36
2.10.1.1.6. Cinética de Adsorção	36
2.11. Materiais Utilizados como Adsorventes de Fluoreto	37
2.11.1. Materiais Naturais	37
2.11.1.1. Minerais	37
2.11.1.1.1. Minerais Micáceos	38
3. MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1. Ensaio Exploratório de Adsorção	41
3.2. Delineamento Experimental	43
3.2.1. Caracterização da Composição Química do Mineral Micáceo: Lote M2	43
3.2.2. Ensaio Granulométrico – Mineral Micáceo: Lote M2	44
3.2.3. Ensaio de Determinação do Ponto de Carga Protónica Líquida Zero (pH _{CPLZ})	45
3.2.3.1. Preparação das Soluções Base	45
3.2.3.2. Preparação das Soluções de pH pré-definidos	46
3.2.3.3. Preparação das amostras	47
3.2.3.4. Medição do pH Final	47
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
4.1. Ensaio Exploratório de Adsorção	48
4.2. Caracterização da Composição Química do Mineral Micáceo: Lote M2	52
4.3. Ensaio de Determinação do Ponto de Carga Protónica Líquida Zero (pH _{CPLZ})	56

5.	CONCLUSÃO	57
6.	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	58
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59

Lista de Figuras

Figura 1 – Mapa da probabilidade prevista de ocorrência de águas subterrâneas com concentração de fluoreto acima de $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ (Amini <i>et al.</i> , 2008).....	15
Figura 2 - Diagrama esquemático sobre as fontes naturais e antropogênicas de emissão de compostos fluoretados para o meio ambiente (Lichtfouse <i>et al.</i> , 2015).....	17
Figura 3 – Diagrama de dispersão dos compostos fluoretados (Waldbott <i>et al.</i> , 1978).....	17
Figura 4 – Países com fluorose endêmica devido ao excesso de fluoreto na água (Susheela, Mudgal & Keast, 1999).	24
Figura 5 – Superfície do plano basal (001) mica moscovite após clivagem (Cheng, Fenter, Nagy. Schlegel & Sturchio, 2001).	39
Figura 6 – Ilustração das etapas referentes ao ensaio exploratório de adsorção. A) Mineral micáceo lote: M1 moído ($250 \mu\text{m}$). B) Erlenmeyers com 10g de mineral micáceo M1 e as respectivas soluções de pH. C) Amostra final.....	42
Figura 7 - Visualização das etapas do ensaio exploratório de adsorção. A) Fitoclima B) Conjunto das amostras colocadas sobre a mesa agitadora.....	42
Figura 8 - Amostras do mineral micáceo submetidas à análise de microsonda. A) Lâmina do mineral micáceo lote: M1. B) Lâmina do mineral micáceo lote: M2.	43
Figura 9 - Processo de moagem do mineral micáceo num Moinho Planetário de Alta Velocidade. A) Quebra manual do mineral micáceo M2. B) Copos de Moagem e C) Copos de moagem alocados no equipamento.....	44
Figura 10 – Processo de moagem do mineral micáceo num Moinho Planetário de Alta Velocidade. A) Retirada do material moído do copo seguida de peneiração e B) Mineral Micáceo M2 com granulometria inferior a $250 \mu\text{m}$	45
Figura 11 – Visualização das principais etapas da preparação das soluções. A) As 4 soluções base. B) Ajuste do pH desejado e C) As 9 solução preparadas de pH 2 a 10.....	46
Figura 12 – Visualização das principais etapas da preparação do ensaio de determinação do Ponto de Carga Protônica Líquida Zero. A) Balões Volumétricos de 50 ml com 0,5g da amostra M2 com granulometria inferior a $250 \mu\text{m}$. B) Conjunto das amostras colocadas sobre a mesa agitadora.	47
Figura 13 - Fotos da medição do pH final das amostras após 24 horas de agitação.	47
Figura 14 - Representação gráfica dos resultados do ensaio exploratório de adsorção de F^- no mineral micáceo M1.....	48
Figura 15 - Gráficos de interação entre os dois fatores produzidos pela ANOVA.	50
Figura 16 – Representação gráfica das comparações múltiplas de Tukey.	51
Figura 17 – Representação da configuração estrutural dos filossilicatos: (a) tipo 1:1 e (b) tipo 2:1 (Fonseca & Aioldi, 2003).	54
Figura 18 – Representação da configuração estrutural dos filossilicatos tipo 2:1 (Lavikainen, 2016).	55
Figura 19 - Gráfico da variação do pH ao final do ensaio de Determinação do Ponto de Carga Protônica Líquida Zero.	57

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do Flúor (Peixoto, 1998).....	12
Tabela 2 - Minerais que possuem flúor em sua composição química (Sivarajasekar <i>et al.</i> , 2017)	14
Tabela 3 - Concentração de fluoreto presente em alguns tipos de alimentos. (Cutrufelli <i>et al.</i> , 2005). 21	
Tabela 4 – Concentração de fluoreto adequada para ingestão considerando todas as fontes de exposição humana para bebês, crianças e adultos de ambos os gêneros. (EFSA, 2013)..	23
Tabela 5 – Valores paramétricos de monitorização do fluoreto para a qualidade das águas doces superficiais destinadas à produção de água para o consumo humano (Decreto-Lei 236/98 em Portugal).	28
Tabela 6 - Concentrações de fluoreto em função da temperatura máxima diária no ar recomendadas para fluoretação artificial das águas de abastecimento público. (Portaria no 635/BSB, de 26 de dezembro de 1975).	28
Tabela 7 – Valores Recomendados para a fluoretação das águas de abastecimento público.	29
Tabela 8 - Comparação das Vantagens e Desvantagens das tecnologias mais utilizadas na remoção de fluoreto de soluções aquosas (Bhatnagar <i>et al.</i> , 2011; Habuda-Stanic <i>et al.</i> , 2014; Loganathan <i>et al.</i> , 2013; Mohapatra <i>et al.</i> , 2009; Piddennavar & Krishnappa <i>et al.</i> , 2013; Sharma <i>et al.</i> , 2017; Waghmare & Arfin <i>et al.</i> , 2015a)	32
Tabela 9 - Principais minerais do grupo das micas (Yoder, 1957).	39
Tabela 10 – Cronograma dos estudos realizados no presente estudo.	40
Tabela 11 – Condições pré-definidas para o ensaio exploratório de adsorção de fluoreto no material micáceo.	41
Tabela 12 - Valores das concentrações iniciais e finais de fluoreto e eficiência de remoção referentes ao ensaio exploratório de adsorção.	48
Tabela 13 – Resultado da análise descritiva da variável resposta (eficiência de remoção).....	49
Tabela 14 – Resultado da análise estatística inferencial: teste ANOVA 2 fatores com interação.....	49
Tabela 15 – Resultado do teste de comparações múltiplas de Tukey	51
Tabela 16 - Pares de combinações entre o fator A e o fator B com p-value mais próximo de 0.01	52
Tabela 17 – Resultado da análise de microsonda referente à aos óxidos presentes na composição do material micáceo M1.	53
Tabela 18 – Resultado da análise de microsonda referente ao número de catiões presente na composição do mineral micáceo M1.	53
Tabela 19 – Resultado da análise de microsonda referente à aos óxidos presentes na composição do mineral micáceo M2.	53
Tabela 20 – Resultado da análise de microsonda referente ao número de catiões presente na composição do mineral micáceo M2.	54
Tabela 21 – Resultado do ensaio de determinação do Ponto de Carga Protónica Líquida Zero.	56

Lista de acrónimos

ALCOA	Aluminum Company of America
ANOVA	Análise de Variância
ASTM	American Society for Testing and Materials
CDC	Centers for Disease Control and Prevention
DGS	Direção Geral da Saúde
EFSA	European Food Safety Authority
EPA	Environmental Protection Agency
EPAL	Empresa Portuguesa das Águas Livres, SA
NHMRC	National Health and Medical Research Council
NIH	National Institute of Health
NRC	National Research Council
PCZ	Ponto de Carga Zero
pH	Potencial Hidrogeniónico
PTN	Pressão e Temperatura Normais
SARITA	Society Affiliated to Research & Improvement of Tribal Areas
UNICEF	United Nations International Children's Emergency Fund
USDA	United States Department of Agriculture
VMA	Valor Máximo Admissível
VMR	Valor Máximo Recomendável
WHO	World Health Organization

1. INTRODUÇÃO

O flúor (F_2) é o 13º elemento mais encontrado na superfície terrestre e pertence ao grupo dos halogênios na classificação da Tabela Periódica (Kanduti, Sterbenk & Artnik, 2016; Chouhan & Flora, 2010). Em seu estado elementar e nas condições de pressão e temperatura normais (PTN), essa substância química é considerada altamente tóxica e encontra-se sob a forma de um gás amarelo pálido com odor irritante. Para além disso, pode ser obtido em estado líquido quando submetido à temperatura de condensação de $-188\text{ }^{\circ}\text{C}$ e, em estado sólido à medida em que é arrefecido até chegar ao ponto de fusão de $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Waldbott, Burgstahler & McKinney, 1978).

O flúor, em estado livre, é raramente encontrado na natureza e, mesmo quando ocorre é detetado em concentrações vestigiais (Waldbott *et al.*, 1978). Isto deve-se ao fato desse elemento ser extremamente reativo e eletronegativo, permitindo-lhe combinar-se com uma ampla gama de elementos orgânicos e inorgânicos, os quais conhecemos como compostos fluoretados (Sharma *et al.*, 2017).

As fontes de emissão naturais estão ligadas, principalmente à sua presença na composição química de diversas rochas, as quais libertam compostos fluoretados para o meio ambiente durante o seu processo de meteorização e dissolução (Balouch, Kolachi, Talpur, Khan & Bhanger, 2013). Dessa maneira, e devido à interação de diversos mecanismos de transporte, como o escoamento superficial, lixiviação e infiltração, o fluoreto alcança o solo e posteriormente as águas subterrâneas.

Segundo Sharma *et al.* (2017), o fluoreto é o poluente inorgânico, de origem natural, mais importante atualmente, e mais de 20 países no mundo são afetados por altas concentrações dessa substância nas águas subterrâneas, como a Índia, o Quênia, o Senegal e a Tanzânia. Esta temática, é muito relevante, visto que as maiores fontes de recursos hídricos são, justamente, os aquíferos. Na Índia, por exemplo, 80% da água potável tem origem em águas subterrâneas (Waghmare & Arfin, 2015a). Embora haja fontes naturais de emissão de fluoreto, a emissão desses compostos para a natureza também ocorre pela via antropogénica, visto que a indústria o utiliza em muitos de seus processos de produção, como: combustão, produção e uso de fertilizantes fosfatados, fabricação de vidro, tijolos e cerâmicas (Balouch *et al.*, 2013).

A contaminação das águas por compostos fluoretados tem sido identificada tanto em águas superficiais quanto em águas subterrâneas, com limites de $0,01$ a 3 mg L^{-1} e 1 a 35 mg L^{-1} , respetivamente (Sivarajasekar, Paramasivan, Muthusaravanan, Muthukumaran & Sivamani, 2017).

A iniciativa da técnica de fluoretação artificial das águas de abastecimento público se iniciou em 25 de janeiro de 1945 na cidade Grand Rapids, no estado de Michigan nos Estados Unidos (Mullen, 2005). Essa medida foi implementada com base em estudos primários que indicavam a possível relação entre a presença de fluoreto na água e a diminuição da cárie dentária. Até àquele momento, ainda não se havia explorado, de maneira extensiva, os efeitos adversos do fluoreto na

saúde humana, embora já se tivessem detectado visualmente através do surgimento de manchas castanhas nos dentes das pessoas que viviam em zonas naturalmente fluoretadas.

Porém, ao invés disso, decidiu-se relevar estes importantes indicadores e optou-se por explorar e divulgar apenas o benefício gerado, ignorando a margem de risco inerente a essa prática.

Com base nessa realidade, muitas investigações têm focado seu objetivo na avaliação dos efeitos dos fluoretos sobre a fisiologia humana. Em 2013, a *European Food Safety Authority* (EFSA) publicou um relatório acerca dos valores dietéticos de referência para o fluoreto e, concluiu que este elemento não possui nenhuma função essencial no crescimento e desenvolvimento humano.

O efeito benéfico do uso tópico de fluoreto na prevenção das cáries é comprovado devido à incorporação do mesmo à hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{H}_2\text{PO}_4)_6$), a qual faz parte da formação básica do esmalte dentário. O composto híbrido resultante é a fluorhidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{H}_2\text{PO}_4)_6\text{F}_2$), cuja resistência aos ácidos é mais elevada (*European Food Safety Authority* [EFSA], 2013).

Os efeitos adversos associados à exposição humana elevada e prolongada ao fluoreto tem gerado graves problemas ao nível de saúde pública. A fluorose dentária endêmica, nomeadamente, afeta milhões de pessoas globalmente. Esta patologia, clinicamente comprovada, atua na fase de desenvolvimento dos dentes, até aos 8 anos de idade, e implica a modificação do esmalte dentário, tornando-o mais poroso e, portanto, suscetível à formação de cavidades. A intensidade da alteração e do nível de qualidade da saúde bucal é proporcional à quantidade de fluoreto ingerida. Ao nível da exposição a concentrações de fluoreto mais elevadas, a fluorose dentária pode evoluir para o quadro clínico de fluorose esquelética, a qual aumenta a densidade dos ossos e compromete seriamente a estrutura óssea do indivíduo (Balouch *et al.*, 2013; Shilpa, 2017; Sivarajasekar *et al.*, 2017).

Os fatores que influenciam a ocorrência de fluorose dentária estão intimamente associados às fontes de ingestão de fluoreto, tais como: uso de água naturalmente fluoretada, suplementos, dentifrícios e o uso de leites em pó infantis antes dos 6 anos de idade (Shilpa, 2017).

Assim, para avaliar as consequências, ao nível da saúde, resultantes da exposição diária total ao fluoreto, é essencial considerar todas as fontes de ingestão, as quais abrangem os alimentos, bebidas, produtos de higiene bucal e o ar atmosférico. Além disso, os hábitos alimentares, o peso corporal e o clima da região também são fatores extremamente relevantes para definir a concentração ótima de ingestão para cada indivíduo (*World Health Organization* [WHO], 2017).

A partir dessa análise, nota-se que a prática da fluoretação das águas de abastecimento público não é uma medida sistémica coerente com o controle da dosagem total de ingestão diária, pois além desse elemento não ser considerado um nutriente essencial, essa política não abrange todas as outras fontes de ingestão.

Não obstante esse fato, o desenvolvimento de técnicas relativamente simples e viáveis de remoção de fluoreto da água é uma prática de grande interesse nos dias atuais, tanto ao nível de comunidades que vivem em áreas com águas naturalmente fluoretadas quanto ao nível das populações que recebem águas de abastecimento público artificialmente fluoretadas. Em ambos os casos, deve-se

procurar disponibilizar aos cidadãos meios autônomos para se protegerem acerca dos efeitos prejudiciais originados pela ingestão de concentrações excessivas de fluoreto.

Os processos mais utilizados para desfluoretação da água são: separação por membranas, troca iônica, precipitação-coagulação e adsorção. Dentre estes, destaca-se o processo de adsorção devido ao seu baixo custo de aplicação e viabilidade prática. O maior desafio relativamente a eficiência do processo é identificar materiais, nomeadamente sólidos adsorventes, com características específicas relevantes para promover a remoção de determinado poluente do meio aquoso.

Tal processo pode ser alcançado por duas vias, com possibilidade de ocorrência simultânea, sendo estas a adsorção física e adsorção química. A primeira é caracterizada pela interação relativamente fraca de forças de atração entre os componentes, sendo chamadas de forças de Van der Waals. Enquanto que, na adsorção química as forças são de natureza eletrostática (Ribeiro, 2011).

Para avaliação da capacidade de adsorção potencial de um material é necessário levar em consideração uma série de parâmetros que podem influenciar o processo, como: capacidade de adsorção em meios aquosos, temperatura, pH, tempo necessário para remoção máxima do adsorvato em questão, capacidade de saturação na presença de outros cátions e ânions, cinética de adsorção e tamanho da partícula do adsorvato (Loganathan, Vigneswaran, Kandasamy & Naidu, 2013; Mohapatra, Anand, Mishra, Giles & Singh, 2009).

Nesse âmbito, muitos materiais têm sido explorados como meios adsorventes naturais promovendo a remoção de poluentes da água. Muitos autores, como Chakraborty, Wolthers, Chatterjee e Charlet (2007); Lee, Baik, Lee & Lee (2009), Elsabawy e Tawfik (2012) e Ceolin *et al.* (2015), têm investigado com sucesso a utilização da biotite, que é mineral da classe dos silicatos, subclasse dos filossilicatos e pertencente ao grupo das micas, como adsorvente natural de metais pesados e pesticidas. A biotite $((K,Na,Ca)(Mg,Fe)_3(Al,Si)_3(Cl,F,OH)_2O_{10})$ é originada por processos magmáticos e metamórficos e apresenta grande interesse para o processo de adsorção, devido às suas características físico-químicas, nomeadamente, elevada capacidade de troca catiônica e suas propriedades geométricas (Martins, 2015).

Dessa forma, e mediante a necessidade de encontrar materiais naturais de baixo custo que viabilizem o desenvolvimento de técnicas e metodologias de remoção de fluoretos das águas, esse estudo tem como objetivo principal a avaliação da capacidade potencial de materiais micáceos como meio adsorvente na remoção de fluoreto em solução aquosa em diferentes gamas de concentrações.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Descoberta do Flúor como Elemento Químico

O processo de descoberta do flúor como um elemento químico estendeu-se através de muitos séculos e envolveu diversos investigadores que procuravam compreender as reações químicas

causadas por esse componente pouco explorado. Há indícios de que as primeiras observações se realizaram entre 1670 e 1720, quando artesãos desenharam gravuras em vidro, utilizando o vapor produzido pela reação de ácido sulfúrico e fluorite, chamado hoje de ácido fluorídrico ou fluoreto de hidrogênio (HF). Após quase um século de investigação, o físico francês Andre-Marie Ampere registou oficialmente, através de uma carta enviada em 25 de agosto de 1812 ao químico britânico Humphrey Davy, que o ácido fluorídrico continha um novo elemento químico e que este era membro da família dos halogênios. Andre-Marie o chamou então de “flúor”, que significa fluente (“*le fluor*”) e em latim significa fluir (“*fluere*”) (Waldbott *et al.*, 1978).

O isolamento do novo elemento químico a partir do ácido fluorídrico líquido passou a ser o próximo passo em busca do conhecimento de suas propriedades, entretanto, esse feito encontrou muitas dificuldades em sua execução. Nas suas tentativas, Davy notou que o flúor possuía alta reatividade, o que significa dizer que este poderia combinar-se com uma vasta gama de outros elementos para assim formar novas reações, bem como um alto poder de decomposição de vidro, substâncias animais e vegetais. Outros cientistas do século 19 também se empenharam nesse objetivo comum, como Michael Faraday, Edmond Fremy e George Gore, entretanto não obtiveram sucesso (Waldbott *et al.*, 1978).

Em 26 de junho de 1886, finalmente, o químico francês Henri Moissan conseguiu concluir o maior desafio dos seus contemporâneos: isolamento do flúor através da eletrólise de uma solução de fluoreto de hidrogênio e potássio (KHF₂) em ácido fluorídrico anidro utilizando elétrodos de liga de platina-irídio. O resultado da sua investigação foi extremamente relevante para a sociedade no geral e Henri Moissan constatou que o flúor elementar é um gás amarelo pálido, altamente tóxico e reativo. Devido à grandiosidade da sua descoberta, Henri Moissan foi homenageado com o Prêmio Nobel de Química em 1906 (Waldbott *et al.*, 1978).

2.2 Propriedades do Flúor

De acordo com a classificação dos elementos na tabela periódica, o flúor pertence ao grupo dos halogênios, suas propriedades físico-químicas estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas do flúor (Peixoto, 1998).

Grandeza	Valor
Número Atômico (Z)	9
Massa Específica do Gás (kg m ⁻³) a 15°C e 1 atm	1,59
Massa Molar (g mol ⁻¹)	18,9984
Ponto de Fusão (°C)	-219,6
Ponto de Ebulição (°C)	-188,1
Eletronegatividade (Pauling)	3,98

O flúor elementar não é comumente encontrado na natureza, pois a sua molécula diatômica (F_2) possui energia de dissociação relativamente baixa (30 kcal mol^{-1}) e a sua elevada reatividade faz com que haja uma tendência muito forte de combinação com outros elementos, de forma a produzir os compostos orgânicos ou inorgânicos aos quais chamamos de fluoreto.

Em termos químicos, o ião fluoreto possui estado de oxidação -1, o que faz desse elemento o mais eletronegativo dentre todos os outros. O flúor é capaz de reagir até mesmo com elementos considerados inertes, como a platina. Essa característica faz com que a sua utilização deva ser extremamente planeada e adaptada, no que se refere aos materiais dos recipientes que o alojam. Seu transporte, por exemplo, deve ser feito em recipiente revestido do plástico Teflon, pois este é resistente a sua reatividade devido ao facto de também possuir flúor na sua composição (Waldbott *et al.*, 1978; WHO, 2004).

Atualmente, o composto fluoretado mais explorado e de grande interesse comercial é o fluoreto de hidrogénio, pois este desempenha um papel importante em vários processos industriais e produtos. O seu principal uso é na fabricação de fluoretos de carbono, nomeadamente os clorofluorcarbonetos (CFCs), os hidrofluorcarbonetos (HFCs) e hidroclorofluorcarbonetos (HCFCs). Para além disso, esse composto também é utilizado em larga escala na produção de plásticos, fluidos frigogénios, alumínio, produtos farmacêuticos, gasolina com elevado teor em octanas, herbicidas, componentes elétricos e lâmpadas fluorescentes (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry [ATSDR]*, 2003).

A matéria-prima principal para produção de fluoreto de hidrogénio é o mineral chamado fluorite, o qual já foi intensamente usado pelos gregos e romanos como utensílios ornamentais e teoricamente contém 51,1% de cálcio e 48,9% de flúor. A exploração em pequena escala foi iniciada em 1775 na Inglaterra, e mais tarde intensificou-se devido às imensas utilizações comerciais que se atribuíram a este composto durante a Segunda Guerra Mundial, coincidindo também com o avanço e desenvolvimento das indústrias químicas, siderúrgicas e cerâmicas (Sampaio, Andrade & Baltar, 2008).

A obtenção do fluoreto de hidrogénio dá-se a partir da solubilização, de um concentrado de fluorite em ácido sulfúrico, resultando em sulfato de cálcio ($CaSO_4$) e ácido fluorídrico (HF) como produtos finais da reação. Em consequência disso, e por meio de eletrólise, o flúor elementar é então extraído do fluoreto de hidrogénio anidro (Sampaio *et al.*, 2008).

2.3. Fontes Naturais de Emissão Fluoreto

Os compostos fluoretados estão presentes na natureza de forma abundante e podem ser encontrados em todos os níveis que compõem o ecossistema. Representam 0,09% da crosta terrestre e podem estar associados à meteorização de rochas crustais e minerais, com consequente mobilização do elemento para solo, à emissão de gases fluoretados, tanto de origem vulcânica quanto oriundos de

atividade fabril com posterior introdução dos mesmos nas águas e nos solos. O movimento derivado da capacidade associativa desse elemento conduz à sua introdução na cadeia alimentar animal e à sua presença na solução do solo de onde as plantas retiram os elementos essenciais à sua nutrição (ATSDR, 2003).

Tais compostos também fazem parte da composição de minerais, como: fluorite, criolite, fluorapatite, suas percentagens de fluoreto estão representadas na Tabela 2 (Sivarajasekar *et al.*, 2017).

Tabela 2. Minerais que possuem flúor em sua composição química (Sivarajasekar *et al.*, 2017).

Mineral	Fórmula Química	Percentagem de Fluoreto
Fluorite	CaF_2	49
Criolite	Na_3AlF_6	45
Fluorapatite	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3\text{F}$	3 a 4

Os fatores que afetam a concentração natural de compostos fluoretados em águas subterrâneas são basicamente três: geologia, tempo de contacto e clima. A geologia tem uma forte influência sobre a concentração de fluoretos num determinado local, principalmente, por causa de dois aspetos: por um lado, de rochas que possuam tais componentes na sua mineralogia, e por outro, a presença de vulcões ativos ou extintos em determinado local. O relevo do local também afeta o modo de circulação desses componentes no solo, visto que em função do declive o mecanismo de lixiviação ou acumulação pontual dos compostos fluoretados é acentuado ou amenizado. Em caso de lixiviação intensa, os compostos podem atingir as águas subterrâneas ou fluidos hidrotermais, onde ficam dissolvidos (Brunt, Vasak & Griffioen, 2004).

O tempo de contacto entre o composto fluoretado e os outros elementos químicos minerais presentes no aquífero também é outro importante fator que determina a concentração de fluoreto nas águas subterrâneas. Em aquíferos mais profundos e com velocidade de movimentação de águas lentas, a concentração de compostos fluoretados é geralmente mais alta, pois o tempo de residência das partículas é mais longo nesse caso e a probabilidade de acumulação do composto é maior. Uma exceção a esse mecanismo é a existência de altas concentrações de compostos fluoretados em aquíferos rasos em áreas vulcânicas afetadas pela atividade hidrotermal. Isto se justifica pelo fato de que, em altas temperaturas, o grau de solubilidade da fluorite aumenta e os compostos de fluoreto são diluídos na água pela deposição do gás fluoreto de hidrogénio (Brunt *et al.*, 2004).

Para além disso, o clima tem influência sobre a taxa de diluição dos compostos fluoretados, pois, de acordo com o nível de precipitação da região, a quantidade de água infiltrada e que chega às águas subterrâneas é maior ou menor determinando a sua concentração final. Em regiões áridas, por exemplo, a probabilidade de acumulação dos fluoretos nas águas subterrâneas é mais provável, devido aos baixos índices de precipitação que indicam menor fluxo de água para o aquífero e maior tempo de retenção de tais substâncias. O contrário ocorre em regiões de climas húmidos, pois a composição

química da água subterrânea sofre diluição de acordo com o volume de água que é depositado sobre o aquífero (Brunt *et al.*, 2004).

Portanto, a contaminação das águas subterrâneas por compostos fluoretados é muito suscetível de ocorrer em diversas partes do mundo, em maior ou menor escala. Por exemplo a China e a Índia são as nações com maiores teores de fluoretos em águas subterrâneas (Lichtfouse, Schwarzbauer & Robert 2015). Alguns países possuem as já referidas características que favorecem tal processo e, a partir disso, as elevadas concentrações de fluoretos nas águas subterrâneas tornam-se uma problemática a nível social e ao nível da saúde pública, como é o caso bastante evidente da Índia, onde 20 estados possuem águas subterrâneas com altas concentrações de compostos fluoretados (Sharma *et al.*, 2017).

Concentrações maiores do que 30 mg L^{-1} de compostos fluoretados já foram detetadas na água subterrânea de países da África, da Ásia e nos Estados Unidos. (Sharma *et al.*, 2017; Sivarajasekar *et al.*, 2017). Nesse âmbito, a excessiva presença de compostos fluoretados nas águas subterrâneas faz com que o mesmo seja reconhecido como um dos poluentes inorgânicos mais preocupantes da atualidade, juntamente com o arsénio (Chouhan & Flora, 2010).

Essa questão é muito relevante, pois a maior fonte de água potável de um país é nomeadamente sua reserva de águas em aquíferos. Por consequência, estima-se que 200 milhões de pessoas em todo o mundo estão expostas e são dependentes de águas que ultrapassam o valor recomendado de $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ pela WHO em 2004 (Amini *et al.*, 2008; Kut, Sarswat, Srivastava, Pittman & Mohan, 2016; Lichtfouse *et al.*, 2015).

Amini *et al.* (2008) produziu um mapa preditivo à escala global acerca da probabilidade de risco de contaminação das águas subterrâneas por compostos fluoretados (Figura 1). A pesquisa interligou fatores geoquímicos, nomeadamente os efeitos das características geológicas, climáticas e do solo dos locais que foram eleitos como objetos de estudo, juntamente com o conhecimento sobre a dissolução do fluoreto aos testes estatísticos avançados através do software ArcGIS. Por fim, os modelos preditivos foram desenvolvidos, calibrados e testados para todas as regiões mapeadas.

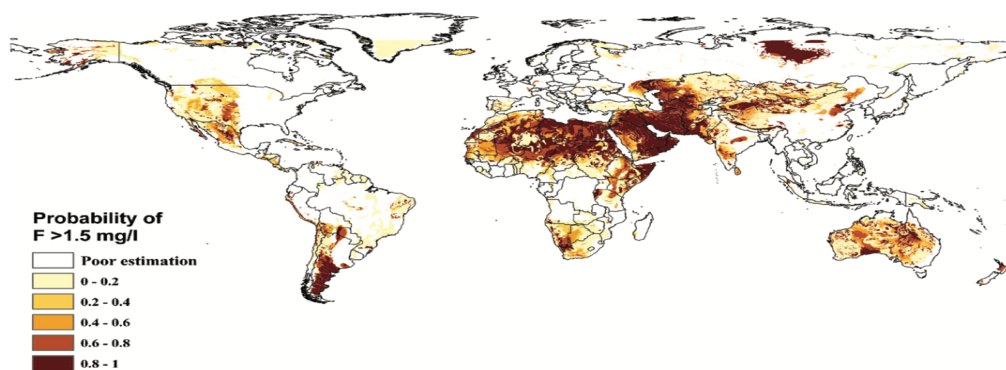


Figura 1. Mapa da probabilidade prevista de ocorrência de águas subterrâneas com concentração de fluoretos acima de $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ (Amini *et al.*, 2008).

Os compostos fluoretados também são naturalmente detetáveis a níveis inferiores a 0,5 mg L⁻¹ em águas superficiais como lagos e rios. Em águas geotermiais, ao contrário, os compostos fluoretados são encontrados em concentrações mais elevadas, como já foi registada no lago Nakuru no vale Rift no Quênia, onde tal concentração atingiu 2800 mg L⁻¹ (Ali, Thakur, Sarkar & Shekhar, 2016; Fonseca, Marchi & Fonseca, 2000).

2.4. Fontes Antropogénicas de Emissão de Fluoretos

Apesar da maior fonte de compostos fluoretados advir de processos físico-químicos naturais, no último século, o fluoreto foi amplamente explorado e incorporado em muitos processos industriais devido às suas múltiplas possibilidades de aplicação. Por consequência, o desenvolvimento da atividade antropogénica associada ao fluoreto também é considerado como uma fonte de emissão e incremento desse elemento para a natureza, o que faz aumentar ainda mais a sua concentração em todos os compartimentos ambientais, tornando-se um fator preocupante ao nível da poluição gerada (Komati, 2008).

A evolução das aplicações de compostos inorgânicos fluoretados foi muito evidente no início do século XX, onde primeiramente tais compostos foram considerados como subprodutos de atividades industriais nos anos 20, tal como a produção de alumínio, fertilizantes de superfosfato e cerâmica. Como alternativa de utilização desse resíduo industrial gerado, os compostos fluoretados foram utilizados na fabricação de inseticidas e rodenticidas (Waldbott *et al.*, 1978).

Mais tarde, em 1940, notou-se que tais compostos apresentavam um potencial de uso muito mais abrangente e então iniciou-se o desenvolvimento de novos compostos fluoretados para serem utilizados como refrigerantes, aerossóis, lubrificantes e plásticos. A indústria cerâmica, por exemplo, passou a utilizar o fluoreto de sódio e o fluoreto de cálcio na sua produção, visto que esses compostos aumentavam a resistência dos seus produtos ao calor (Waldbott *et al.*, 1978).

O uso do flúor elementar e seus derivados é realmente um dos maiores avanços tecnológicos que os países extremamente industrializados detêm. O domínio sobre a obtenção e exploração do flúor contribui de forma significativa para o desenvolvimento e independência económica de qualquer nação, visto que o seu uso está intimamente ligado à siderurgia, fundições de minérios, fabricação de alumínio, produção de fertilizantes, louças e esmaltados, termoeletricas a carvão, etc. (Komati, 2008).

Dessa maneira, a enorme procura de compostos fluoretados para uso na indústria e no comércio faz com que haja uma constante emissão dos mesmo para o meio ambiente, caracterizando-se como uma fonte de poluição tóxica e em simultâneo, de grande alcance global (Waldbott *et al.*, 1978).

A contaminação do solo e consequente contaminação das águas subterrâneas por compostos fluoretados pode ocorrer devido ao uso e aplicação indiscriminada e sem estudos prévios de

fertilizantes fosfatados e/ou pelo processo de irrigação realizada com água fluoretada (Ali *et al.*, 2016).

Em paralelo, as áreas circundantes às indústrias de fundição de alumínio, vidro, fertilizantes fosfatados, tijolos e estações de energia à base de carvão são consideradas como áreas de provável contaminação por compostos fluoretados, tanto em águas subterrâneas como superficiais, no solo e no ar (Ali *et al.*, 2016). O material particulado proveniente das emissões das fábricas, como o fluoreto de sódio, é tendencialmente depositado sobre o solo, e os gases como o fluoreto de hidrogénio e o tetrafluoreto de silício, são dissolvidos na atmosfera e posteriormente incorporados em gotículas de água, as quais farão parte da precipitação e recairão sobre o solo (Waldbott *et al.*, 1978).

A Figura 2 mostra o ciclo geral de contaminação ambiental por compostos fluoretados derivados tanto de origem natural quanto de origem antropogénica.

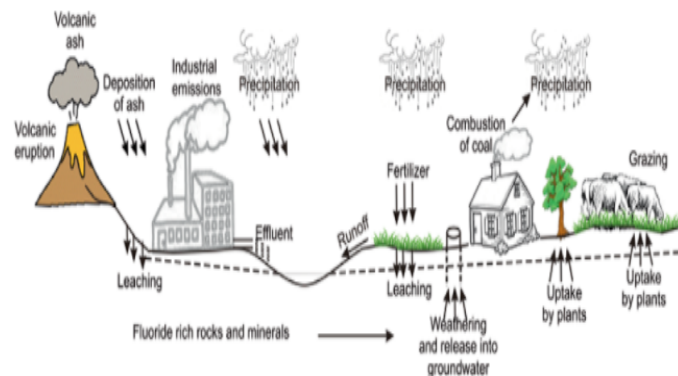


Figura 2. Diagrama esquemático sobre as fontes naturais e antropogénicas de emissão de compostos fluoretados para o meio ambiente (Lichtfouse *et al.*, 2015).

A Figura 3 apresenta um diagrama sobre a dispersão dos compostos fluoretados produzidos pela atividade industrial no meio ambiente.

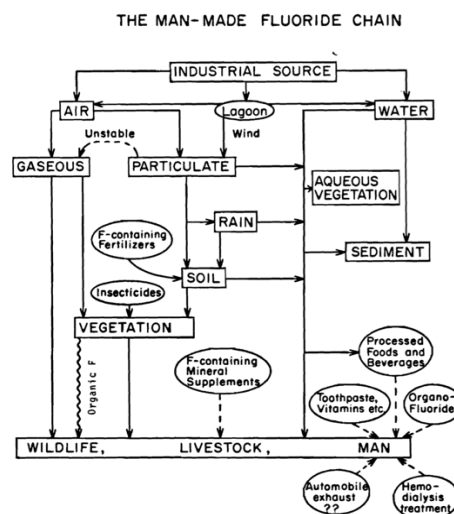


Figura 3. Diagrama de dispersão dos compostos fluoretados (Waldbott *et al.*, 1978).

2.5. Histórico da Fluoretação das Águas de Abastecimento Público

O histórico da fluoretação das águas de abastecimento público tem um aspeto muito particular em seu processo, pois sua prática possui origem tanto em pesquisas que inicialmente procuraram estudar distúrbios visíveis ao esmalte dos dentes quanto a pesquisas sobre a hipótese de um possível benefício relacionado com o consumo de água de regiões naturalmente fluoretadas (Santos, 2017).

Em 1909, dois dentistas norte-americanos, Grant Black e Frederick McKay notaram o surgimento de manchas castanhas nos dentes da maioria das crianças no estado do Colorado Springs nos Estados Unidos. Em busca da explicação para aquele caso clínico, Frederick conduziu suas pesquisas de forma a avaliar e comparar os costumes diários das pessoas afetadas (Black & McKay, 1916).

Os resultados da sua investigação indicavam que o único fator analítico discrepante era em relação à fonte da água utilizada para consumo. As crianças sensivelmente mais prejudicadas moravam em zonas onde a água que abastecia a população era retirada de poços profundos, enquanto que as crianças não afetadas usufruíam de águas provenientes de poços rasos. A partir de tais observações, Frederick concluiu na sua pesquisa de 1928 que a presença de determinado elemento químico, o qual ainda não havia sido identificado por ele, seria o agente causador de tais modificações no esmalte do dente (Peckham & Awofeso, 2014).

Frederick, no entanto, dá continuidade à sua pesquisa e deteta relatos de ocorrência endêmica de casos de alteração do esmalte dentário que acontecia noutras localidades dos Estados Unidos, como numa pequena cidade de exploração mineira chamada Bauxite no estado de Arkansas e em Oakley no estado de Idaho (Soares, 2013).

Em 1931, o químico chefe da *Aluminum Company of America* (ALCOA) Harry Van Osdall Churchill realizou então análises químicas à qualidade da água da cidade. Nesse momento, identificou-se que o teor de fluoreto era consideravelmente elevado, nomeadamente $13,7 \text{ mg L}^{-1}$, caracterizando assim o fluoreto como agente etiológico das tais manchas nos dentes das crianças. Após ser informado sobre tal facto, Frederick McKay colheu e enviou amostras de água da cidade de Colorado Springs, onde a sua suspeita se tinha iniciado e obteve a confirmação sobre a existência de altas concentrações de fluoreto que variavam entre 2 a 12 mg L^{-1} (Santos, 2017).

Posteriormente, muitos estudos foram desenvolvidos através do apoio do Serviço de Saúde Pública dos Estados Unidos e focados em relacionar os três fatores observados nas pesquisas anteriores. São eles: prevalência da cárie dentária, ocorrência de fluorose e concentração de fluoreto presente na água potável utilizada para consumo (Soares, 2013).

Henry Trendley Dean, chefe do *Dental Hygiene Unit* no *National Institute of Health* (NIH) nos Estados Unidos, obteve maior enfoque ao investigar a magnitude da influência gerada pelo

aumento da concentração de fluoreto nas águas de abastecimento público sobre a redução da incidência de cáries nos indivíduos. Numa série de pesquisas epidemiológicas desenvolvidas ao longo de 10 anos e que envolveram 21 cidades, Dean coordenou diversas pesquisas que tiveram como prioridade entender a conexão entre a concentração de fluoreto ingerida através da água e o efeito adverso que isto causava nos dentes, nomeadamente a quantidade de manchas que surgiam no esmalte dentário. Após relacionar esses dois fatores, os esforços voltaram-se para analisar a sua ligação à incidência de cáries. Descobriu-se então, que tais ocorrências se tratavam de fenómenos inversamente correlacionados, ou seja, à medida que se aumentava o teor de fluoreto nas águas, as manchas nos dentes apareciam com maior intensidade ao mesmo tempo em que a incidência de cáries diminuía. Pelos efeitos adversos constatados, foi, então, classificada tal anomalia como fluorose dentária (Kanduti *et al.*, 2016).

De modo a compreender o limiar que possibilitasse o uso do fluoreto em detrimento de seu benefício na prevenção das cáries e em simultâneo protegesse a população exposta em relação ao risco de fluorose dentária, em 1938 Henry Trendley Dean propõe que a concentração ótima a ser administrada nesse contexto é de 1 mg L^{-1} (Kanduti *et al.*, 2016; Santos, 2017; Soares, 2013; Pizzo, Piscopo, Pizzo & Giuliana, 2007).

A partir de tais resultados a fluoretação artificial das águas de abastecimento público foi interpretada como uma medida necessária no âmbito da saúde pública. Em 1945, foram implementados programas pilotos de adição de compostos fluoretados nas águas de abastecimento público de três cidades dos Estados Unidos, nomeadamente Grand Rapids, Michigan e Newburgh e da cidade de Ontario no Canadá (Santos, 2017).

A partir de 1951, a fluoretação artificial da água de abastecimento público tornou-se uma medida pública oficial nos Estados Unidos e conjuntamente aceite como medida efetiva de intervenção na saúde bucal pela Organização Mundial da Saúde. Nos anos seguintes, e fundamentados em longos estudos comunitários, outros países do mundo também adotaram a prática da fluoretação da água de abastecimento público, como a Austrália, Malásia, Nova Zelândia e Brasil em 1953, Irlanda em 1960, Singapura, Israel, Irlanda, Inglaterra e Espanha (Peckham & Awofeso, 2014; Pizzo *et al.*, 2007).

Alguns países, porém, iniciaram o processo de fluoretação das águas, e, posteriormente interromperam-no por questões de natureza da sua segurança e ecologia, como a Holanda, Suíça, Japão, Suécia, Alemanha e Finlândia. A Itália, por sua vez, decidiu interromper a fluoretação da água pelo fato de vários pontos do país possuírem águas naturalmente fluoretadas. Outros ainda, nunca chegaram a implementá-lo, como Hungria, França e Dinamarca (Burke, 2017; Pizzo *et al.*, 2007).

Ao longo do último século e até aos dias atuais, é visível a existência de um debate contínuo e profundo acerca do tema da fluoretação das águas de abastecimento público, visto o seu histórico de pesquisas associado tanto aos seus efeitos adversos clinicamente visualizados quanto aos seus benefícios também intensamente estudados por diversos pesquisadores.

É certo que esse tema possui ramificações em vários âmbitos da sociedade atual, pois a sua área de influência abrange questões sobre limite de segurança aceitável para a saúde humana ao ingerir compostos químicos, sobre a emissão dos mesmos compostos para o meio ambiente e seus efeitos ao longo de todo o ecossistema, sobre questões éticas e de liberdade dos cidadãos enquanto o seu poder de decisão sobre a ingestão de uma determinada substância, questões políticas acerca da legalidade e determinação ou recomendação da implementação da prática de fluoretação da água, questões econômicas associadas às grandes corporações e, sobretudo, questões científicas, as quais deveriam ter a supremacia total sobre todas e quaisquer decisões a serem tomadas no sentido da validação segura e devidamente comprovada de um método que tem como proposta a aplicação sistêmica.

2.6. Fontes de Ingestão do Fluoreto

Na prática, as fontes de exposição do homem ao fluoreto são muito variadas nos dias de hoje. Após 1940, a utilização de compostos fluoretados passou a ter uma presença marcante em muitos processos industriais e, por consequência, a quantidade de emissões desse composto também aumentou, contribuindo significativamente para a elevação da concentração desse elemento no ar, na água e no solo. Além disso, decisões como a fluoretação da água de abastecimento público também tiveram grande impacto na exposição ao fluoreto, visto que a água é a base para a preparação de muitas comidas e bebidas, além do seu próprio consumo individual. O uso de medicamentos e produtos dentários que contêm fluoreto nas suas composições também deve ser considerado como fonte de exposição (*National Research Council [NRC]*, 2006; Waldbott *et al.*, 1978).

Em localidades onde a prática da fluoretação artificial é aplicada, a água é a fonte de exposição que mais contribui para a quantidade total de ingestão diária de fluoreto. Isso deve-se ao fato de que além do consumo direto da água, a maioria dos alimentos e bebidas processados em tal área também estão a fazer uso da mesma água fluoretada a qual é fornecida pelos serviços regionais (ATSDR, 2003).

O teor de fluoreto presente em bebidas varia consoante a concentração de fluoreto presente na água utilizada no seu processo de fabricação, somada a outros ingredientes adicionados, nomeadamente frutas e aromatizantes (ATSDR, 2003).

A Tabela 3 mostra os resultados das análises de determinação da concentração de fluoreto em diversas bebidas e comidas realizada pelo *United States Department of Agriculture (USDA)* em 2005. Esse relatório tem como principal objetivo a elaboração e disponibilização de dados para epidemiologistas e pesquisadores da saúde que buscam relacionar a estimativa da ingestão total de fluoreto e seus efeitos para a saúde humana.

Tabela 3. Concentração de fluoreto presente em alguns tipos de alimentos (Cutrufelli *et al.*, 2005).

Tipo de Alimento/Bebida	Concentração de F ⁻ (ppm)
Chá Preto	3 a 5
Mariscos (camarões, caranguejos)	2 a 3
Vinho (tinto e branco)	1 a 2
Cafê	0,91
Água Tônica Carbonatada	0,84
Refrigerantes Carbonatado (Coca Cola)	0,51
Cerveja	0,45
Arroz Cozido	0,41
Pão (branco e integral)	0,49
Queijo Cheddar	0,35
Bife Cozido ou Cru	0,22
Atum enlatado em óleo	0,31
Abacate	0,07
Alface	0,05
Maça	0,03
Leite	0,03
Banana	0,02

O chá é uma das bebidas que apresentou a maior concentração de fluoreto, destacando-se devido à sua significativa contribuição para a ingestão de fluoreto, principalmente no caso de pessoas que o consomem em grande quantidade (Bianchi, 2005). Tendencialmente, as plantas de chá absorvem o fluoreto do solo e armazenam-no nas suas folhas, as quais libertam de 24 a 83% durante a infusão. O chamado “tea brick” (chá chinês onde as folhas estão comprimidas) possui maior concentração de fluoreto (4,73 a 7,34 mg L⁻¹), pois é produzido com folhas mais velhas (Fung, Zhang, Wong & Wong 1999).

Em relação aos alimentos, frutas e vegetais por exemplo, a concentração de fluoreto varia sensivelmente mediante a análise de alguns fatores relativos à sua produção, como, por exemplo: a localidade onde são cultivados, a existência de indústrias à sua volta, a dose de fertilizantes e pesticidas administrada durante o cultivo, o tipo de processamento aplicado à produção. Para além disso, a água fluoretada utilizada na preparação da refeição final também é considerada um importante fator no somatório da concentração de fluoreto final ingerida (ATSDR, 2003).

Miller, Shupe e Vedina (1999) detetaram altas concentrações de fluoreto na vegetação do *Yellowstone National Park* situado nos Estados Unidos. De acordo com a sua pesquisa, a causa dessa ocorrência era a deposição de partículas em suspensão de compostos fluoretados e do gás ácido fluorídrico sobre a vegetação circundante de fábricas de produção de fosfato que estavam instaladas nas proximidades do parque. Os pontos de recolha das amostras da vegetação a serem analisadas encontravam-se entre 1 a 3,5 milhas de distância da fábrica e a variação da concentração de fluoreto detetada foi de 4 a 718 mg kg⁻¹.

Segundo ATSDR (2003), alguns alimentos possuem naturalmente concentrações elevadas de fluoreto em suas composições, como é o caso de peixes e crustáceos que variam entre 1,9 a 28,5 mg

kg⁻¹. Especialmente, peixes marinhos enlatados que são consumidos com a espinha, como a sardinha, possuem concentrações de fluoreto mais elevadas (Reto, Figueira, Filipe & Almeida, 2008). Alimentos como mandioca, inhame e cará, os quais são amplamente consumidos na América do Sul, também apresentam altas concentrações de fluoreto (Fonseca *et al.*, 2000).

Além da exposição ao fluoreto através dos alimentos e bebidas que fazem parte da alimentação diária dos seres humanos, há produtos não alimentares que também possuem fluoreto na sua composição e conseqüentemente contribuem para o aumento da ingestão diária total desse elemento, como é o caso de agentes tópicos e suplementares destinados a higiene bucal, tal como: dentífricos, vernizes dentários, soluções para enxaguamento e fármacos (*National Health and Medical Research Council* [NHMRC], 2007). A concentração típica de fluoreto no creme dental é de 0,1%, ou seja, 1000 ppm (WHO, 2017).

Nos dentífricos, tal contribuição para a ingestão diária total é condicionada pela quantidade e frequência utilizada, bem como pelo controle do mecanismo de deglutição de cada pessoa (NRC, 2006). Crianças, por exemplo, possuem maior tendência na ingestão de fluoreto a partir dessa fonte, e, por isso, é recomendado que a quantidade de dentífricos administrada na escovagem dentária seja do tamanho de uma “ervilha” (WHO, 2017).

Compostos fluoretados também podem estar presentes no ar e serem inalados contribuindo para o aumento da exposição humana a este elemento. Partículas em suspensão no ar podem ter origem na poeira de solos que apresentam altos teores de fluoreto e também de gases emitidos pela atividade vulcânica e industrial (Fonseca *et al.*, 2000).

2.7. Dosagem Diária de Ingestão de Fluoreto

O cálculo do consumo total diário de fluoreto por um indivíduo é bastante complexo, pois contempla diversas fontes que variam de acordo com as características climáticas da região e dos hábitos alimentares, tal como o consumo diário de água (WHO, 2017). Indivíduos que habitam áreas naturalmente ou artificialmente fluoretadas e consomem grandes quantidades de água estão expostos à ingestão de altas dosagens de fluoreto (ATSDR, 2003).

Em regiões de clima temperado, estima-se que a exposição total diária ao fluoreto é de 2 mg dia⁻¹ para um adulto que vive numa zona adepta à fluoretação da água de abastecimento público enquanto que para um adulto que habita uma zona onde esse procedimento não foi implementado, a estimativa é de 0,6 mg dia⁻¹ (Fawell *et al.*, 2006).

Após inúmeras pesquisas desenvolvidas acerca do limite “ótimo” de exposição ao fluoreto, considerando então suas várias fontes de ingestão, evidências empíricas sugerem que o limiar de ingestão de tal elemento é de 0,05 a 0,07 mg de fluoreto kg⁻¹ de peso corporal dia⁻¹ (Burt, 1992).

Segundo Lima e Cury (2001), este valor tem sido aceite do ponto de vista da segurança em relação ao risco de ocorrência de fluorose dentária clinicamente aceitável, em termos estéticos e adotados como referência em uma série de trabalhos relativos ao assunto.

Na Tabela 4, tem-se a dose diária total de ingestão de fluoreto recomendada de acordo com o peso corporal de cada indivíduo, com distinção entre géneros e idades. De acordo com a prática de fluoretação sistémica das águas de abastecimento público, os bebés e as crianças estão expostos a dosagens de ingestão de 3 a 4 vezes maior ao aconselhado em relação ao seu peso corporal (NRC, 2006).

Tabela 4. Concentração de fluoreto adequada para ingestão considerando todas as fontes de exposição humana para bebés, crianças e adultos de ambos os géneros (EFSA, 2013).

Idade	Peso de Referência (Kg)	Ingestão Adequada considerando todas as fontes (mg dia ⁻¹)	Peso de Referência (Kg)	Ingestão Adequada considerando todas as fontes (mg dia ⁻¹)
	Homens	Homens	Mulheres	Mulheres
7 a 11 meses	8,9 ^(a)	0,4	8,2 ^(a)	0,4
1 a 3 anos	12,2 ^(b)	0,6	11,5 ^(b)	0,6
4 a 6 anos	19,2 ^(c)	1,0	18,7 ^(c)	0,9
7 a 10 anos	29 ^(d)	1,5	28,4 ^(d)	1,4
11 a 14 anos	44 ^(e)	2,2	45,1 ^(e)	2,3
15 a 17 anos	64,1 ^(f)	3,2	56,4 ^(f)	2,8
≥18 anos	68,1 ^(g)	3,4	58,5 ^(g)	2,9

- (a) Média do peso corporal para idade de bebés do sexo masculino ou feminino, respetivamente, com idades entre os 9 meses.
- (b) Média do peso corporal para idade de crianças do sexo masculino ou feminino, respetivamente, com idades entre os 24 meses.
- (c) Média do peso corporal para idade de crianças do sexo masculino ou feminino, respetivamente, com idades entre os 5 anos.
- (d) Média do peso corporal para idade de crianças do sexo masculino ou feminino, respetivamente, com idades entre os 8,5 anos.
- (e) Média do peso corporal para idade de crianças do sexo masculino ou feminino, respetivamente, com idades entre os 12,5 anos.
- (f) Média do peso corporal para idade de crianças do sexo masculino ou feminino, respetivamente, com idades entre os 16 anos.
- (g) Peso corporal médio de homens e mulheres de 18 a 79 anos, respetivamente, com base em alturas corporais medidas de 16500 homens e 19 969 mulheres em 13 Estados-Membros da União Europeia e assumindo um IMC de 22 kg m⁻².

2.8. Efeitos do Fluoreto na Saúde Humana

Em termos dos efeitos na saúde humana, a ingestão natural ou artificial de fluoreto não apresenta nenhum resultado que as diferencie. Os compostos fluoretados que são solúveis em água sofrem absorção quase imediata pelo trato intestinal na forma de ácido fluorídrico e são distribuídos para todo o corpo por via sanguínea (WHO, 2017).

Em 2013, A União Europeia solicitou ao *Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies* a elaboração de um documento científico acerca dos valores de referência dietética adequados para o fluoreto, considerando todas as fontes de ingestão, inclusive as não alimentares. A conclusão do relatório afirma que o fluoreto não é um nutriente essencial, visto que não se detetaram sinais de

deficiência desse elemento na saúde humana, além dele não estar envolvido em nenhuma função fisiológica indispensável ao desenvolvimento dos seres humanos (EFSA, 2013).

Outros autores também confirmam a não essencialidade do fluoreto para o crescimento e desenvolvimento humano, pois alegam que esta ainda não foi demonstrada cientificamente. Concomitantemente, o fluoreto é encontrado em pequenas concentrações no corpo de um adulto, nomeadamente 2,6 mg, sendo que 96% está incorporada principalmente nos dentes e nos ossos (Reto *et al.*, 2008; Shilpa, 2017; WHO, 2017).

Embora tenha sido constatado ao longo do último século o efeito benéfico do fluoreto associado a diminuição das cáries dentárias, atualmente existe o desenvolvimento de diversos estudos epidemiológicos acerca dos efeitos adversos que a exposição a esse elemento traz para a saúde humana.

A fluorose dentária é, notadamente, um dos efeitos negativos à exposição de concentrações elevadas de fluoreto, pois resulta numa patologia da formação do esmalte do dente que ocorre até os 8 anos de idade. Esse fenómeno, inclusive, tem sido relatado com maior frequência em muitos países industrializados nas últimas duas décadas e tem gerado grande preocupação (Lima & Cury, 2001; Shilpa, 2017).

A fluorose dentária severa implica no comprometimento da função dentária de proteção, visto que parte do esmalte do dente é perdido através da formação de pequenas cavidades, além do surgimento de manchas castanhas muito visíveis. Nos Estados Unidos, 10% das crianças que vivem em locais com concentração de fluoreto de aproximadamente 4 mg L⁻¹ têm sido afetadas por essa condição (NRC, 2006).

A Figura 4 mostra os países com incidência de fluorose provocada pelos elevados teores de fluoreto na água.

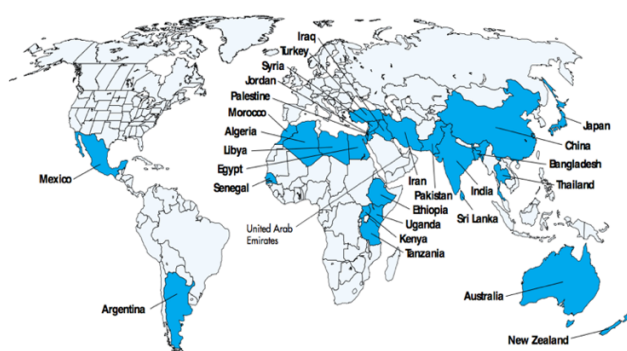


Figura 4. Países com fluorose endêmica devido ao excesso de fluoreto na água (Susheela, Mudgal & Keast, 1999).

Segundo WHO (2017), concentrações de fluoreto entre 0,9 a 1,2 mg L⁻¹ na água destinada ao consumo tem prevalência de 12 a 33% de casos de fluorose dentária leve; no entanto essa percentagem pode ser alterada significativamente ao se considerarem outras fontes de ingestão de fluoreto atuantes em conjunto. Em caso de consumo de água com concentrações de fluoreto entre 3 a 6 mg L⁻¹, os

efeitos prejudiciais podem ser expressivamente mais graves nos tecidos esqueléticos. A fluorose esquelética, nomeadamente, é a enfermidade resultante de alterações adversas na estrutura óssea. Tais mudanças são refletidas essencialmente no aumento da densidade dos ossos e de calcificações em ligamentos e articulações (Waldbott *et al.*, 1978).

Em contraste e paradoxalmente ao risco associado à ingestão de fluoreto, seus efeitos benéficos se potencializam em concentrações de até 2 mg L⁻¹ de fluoreto, sendo que o efeito preventivo às cáries se inicia a partir de águas com 0,5 mg L⁻¹.

Nesse âmbito, Fejerskov, Baelum e Richards (1996) afirmam haver inexistência de parâmetros cientificamente comprovados em relação à dose-resposta segura para minimizar o risco de fluorose, enquanto corrobora a existência de linearidade entre a dose de exposição ao fluoreto e prevalência de fluorose.

Tanto a fluorose dentária quanto a fluorose esquelética são patologias sem a possibilidade de cura e tratamento, pelo que a única forma de prevenção se dá através da manutenção da ingestão de fluoretos dentro dos limites seguros (Susheela *et al.*, 1999).

2.9. Legislação

No cenário internacional, de acordo com o compromisso de manutenção da segurança da água destinada ao consumo humano, a WHO estabeleceu concentrações máximas de referência de determinadas substâncias químicas que ocorrem naturalmente na água e têm importância para a saúde, entre elas o fluoreto.

Tais concentrações devem ser interpretadas como parâmetros de gestão de riscos prejudiciais oferecidos pela exposição à alta dosagem do respetivo elemento, uma vez que foram derivadas de inúmeros estudos e avaliações fundamentados em dados científicos internacionais sobre os seus efeitos provocados na saúde humana.

A WHO (2017) recomenda que as concentrações de referência devem ser adaptadas de acordo com os padrões ambientais, sociais, culturais, económicos e dietéticos da localidade em questão. No caso de elementos como o fluoreto e o arsénio, por exemplo, o valor de referência pode sofrer alterações quando incluídos nas diretrizes nacionais, pois as inúmeras fontes de exposição a estes elementos devem sempre serem levadas em consideração.

Em relação ao fluoreto, o valor de referência fixado é de 1,5 mg L⁻¹. Este valor, no entanto, é suscetível à modificação mediante a análise do volume de água médio ingerido pela população. Esse ponto é especialmente válido para países com características tropicais, onde os consumos de água são mais elevados e a sua principal via de consumo é a água canalizada.

Nesses casos, as autoridades governamentais encarregadas pelo ajuste dos níveis de fluoreto da água de abastecimento público devem legislar valores menores do que o valor de referência proposto, a fim de garantir a segurança da saúde pública.

Em suma, é responsabilidade de cada país a avaliação da necessidade de ajustamento dos parâmetros de referência de cada uma das substâncias químicas, incluindo o fluoreto, com o objetivo de desenvolver um quadro regulatório adequado às suas necessidades (WHO, 2017).

De acordo com pesquisas realizadas pela Sociedade Britânica de Fluoretação em novembro de 2012, a fluoretação das águas de abastecimento público estende-se por 39 países ao redor do mundo, entre eles: Estados Unidos, Canadá, Chile, Argentina, Peru, Panamá, Guiana, Guatemala, Irlanda, Espanha, Sérvia, Austrália, Nova Zelândia, Fiji, Malásia, Singapura, Vietnam, Brunei, China (Região Administrativa Especial de Hong Kong), Papua Nova Guiné, República da Coreia (Coreia do Sul) e Líbia. Isso significa que um total 378 milhões de pessoas consomem água artificialmente fluoretada no mundo (Burke, 2017; Pizzo *et al.* 2007).

É de ressaltar que ao longo das últimas décadas, vários estados de países como Canadá, Estados Unidos e Nova Zelândia optaram pela interrupção da fluoretação de suas águas de abastecimento público. Em 2013, por exemplo, o Ministro da Saúde do Governo de Israel revogou oficialmente a prática de fluoretação (Peckham & Awofeso, 2014).

Nos Estados Unidos, a política de fluoretação é amplamente utilizada. Em 2012, estimou-se que 75% da população do país estava abrangido por esse programa, representando mais de 210 milhões de pessoas. Uma das metas do governo atual é alargar ainda mais essa estatística até 2020 (*Centers for Disease Control and Prevention* [CDC], 2016).

Em 2015, o *Public Health Service* dos Estados Unidos elaborou um novo relatório de recomendações sobre a concentração ideal de fluoreto na água potável com o objetivo de prevenir a cárie dentária, sendo esta de 0,7 mg L⁻¹. Esse documento altera as recomendações anteriores relativamente à concentração ideal, visto que a antiga faixa tinha maior amplitude, nomeadamente de 0,7 a 1,2 mg L⁻¹. Tais alterações tiveram origem em diversas evidências científicas acerca dos benefícios da prevenção da cárie e do risco de fluorose dentária, bem como da consideração das várias fontes adicionais de fluoreto a que um americano está exposto e especialmente das evidências de que as crianças estão expostas a ingestão deste elemento através do ar (CDC, 2015).

A *Environmental Protection Agency* (EPA) dos Estados Unidos estabeleceu, em 1986, dois valores de referência de concentração de fluoreto como aceitáveis para a água potável proveniente de fontes naturalmente fluoretadas. Esses parâmetros são: meta de nível de contaminante máximo de 4 mg L⁻¹ e nível secundário máximo de contaminante de 2 mg L⁻¹. Em 2006, o NRC foi nomeado para revisar e avaliar a adequabilidade dos valores estabelecidos com base nas novas pesquisas disponíveis acerca dos dados toxicológicos, epidemiológicos e clínicos sobre os efeitos da exposição ao fluoreto na saúde pública.

Na Austrália, todos os estados possuem fluoretação artificial da água, entretanto diferem entre si em relação à percentagem da abrangência da população. No total, aproximadamente 89% dos australianos recebem água artificialmente fluoretada através do sistema público de abastecimento (NHMRC, 2017).

No continente europeu, a adição de fluoreto às águas de abastecimento público é realizada pela Irlanda, Suíça (Basileia) e em 10% da Inglaterra e Espanha. Os restantes países não são adeptos ou preferem outros veículos como medida de saúde pública em relação às cáries, como por exemplo, a adição de fluoreto no sal (Direção Geral da Saúde [DGS], 2005).

Na Irlanda, em julho de 1964, a *Supreme Court* aprovou constitucionalmente a prática da fluoretação das águas de abastecimento público (Clarkson, McLoughlin & O'Hickey, 2003). Atualmente, a fluoretação é realizada a partir da adição de ácido hidrofluossilícico à água de abastecimento público, sendo que a concentração mínima recomendada é de $0,6 \text{ mg L}^{-1}$ e a concentração máxima recomendada é de $0,8 \text{ mg L}^{-1}$. Tais limites foram fixados pela *Minister for Health and Children*, Mary Harney, num documento intitulado *Fluoridation of Water Supplies Regulations* em 2007 (*Statutory Instruments* nº42/2007).

A legislação espanhola, por sua vez, não estabelece valores mínimos recomendados para fluoretação das águas de abastecimento público. No *Real Decreto* 140/2003, o qual se destina a estabelecer os critérios sanitários da qualidade da água de consumo humano, o fluoreto é listado no Anexo IB1 referente aos valores paramétricos dos parâmetros químicos e possui o valor de $1,5 \text{ mg L}^{-1}$. No anexo II que determina as substâncias destinadas a utilização no processo de tratamento de água são indicados compostos fluoretados, entre eles: ácido fluossilícico (H_2SiF_6), fluoreto de sódio (NaF) e fluossilicato de sódio (Na_2SiF_6).

Portanto, cada comunidade autónoma da Espanha tem soberania em relação à decisão de fluoretação artificial das águas de abastecimento público. Por exemplo, as comunidades de Andaluzia, Extremadura, Cantábria, Galiza, Múrcia e País Basco possuem legislação específica sobre o tema, entretanto a Cantábria e Galiza não a colocaram em prática. A Catalunha, de maneira oposta, não possui legislação própria, mas utiliza a unidade de fluoretação artificial de água da província de Gerona (Martinicorena & Calvo, 2002).

Segundo Martinicorena e Calvo (2002), aproximadamente 10,6% da população espanhola recebe água de abastecimento público artificialmente fluoretada, representando um total de 4,245 milhões de pessoas. As comunidades autónomas que empregam a fluoretação são: Andaluzia, Catalunha, Extremadura, Múrcia e País Basco, com a maior cobertura do país, nomeadamente 80%.

Em Portugal Continental, as águas de abastecimento público não são artificialmente fluoretadas e apresentam valores de concentração de fluoreto normalmente baixos (DGS, 2005). Em consulta ao último relatório sobre a qualidade da água para consumo humano na rede de distribuição de Lisboa disponível no website da EPAL (Empresa Portuguesa das Águas Livres, SA), o valor máximo de determinação do parâmetro de controlo de inspeção para o fluoreto foi menor do que $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ (EPAL, 2017).

O artigo 6º do Decreto-Lei 236/98 da constituição portuguesa estabelece as normas de qualidade relativas à água para consumo humano, incluindo a definição dos valores paramétricos que devem ser obrigatoriamente monitorados e cumpridos pela entidade gestora da atividade. A Tabela 5

mostra os valores paramétricos para o VMR (Valor Máximo Recomendado) e para o VMA (Valor Máximo Admissível), para 3 modalidades de esquemas tipo de tratamento de água, nomeadamente, “tratamento físico e desinfecção”, “tratamento físico e químico e desinfecção” e “tratamento físico e químico de afinamento e desinfecção”.

Tabela 5. Valores paramétricos de monitorização do fluoreto para a qualidade das águas doces superficiais destinadas à produção de água para o consumo humano (Decreto-Lei 236/98 em Portugal).

Parâmetro	Expressão dos Resultados	Tipos de Tratamento das Águas Superficiais					
		Tratamento Físico e Desinfecção		Tratamento Físico e Químico e Desinfecção		Tratamento Físico e Químico de Afinamento e Desinfecção	
		VMR	VMA	VMR	VMA	VMR	VMA
Fluoreto ⁽¹⁾	mg L ⁻¹	0,7 a 1,0	1,5	0,7 a 1,7	-	0,7 a 1,7	-

(1) Os valores indicados constituem os limites inferior e superior das concentrações determinados em função da média anual das temperaturas máximas diárias

No Brasil, embora a primeira cidade a ter suas águas de abastecimento público artificialmente fluoretadas tenha sido Baixo Guandu no estado do Espírito Santo em 1953, a obrigatoriedade dessa prática foi legislada em 1974 pelo então Presidente da República Ernesto Geisel a partir da implementação da *Lei* 6.050, de 24 de maio (Santos, 2017).

Após o desenvolvimento de diversos estudos, a Portaria do Ministério da Saúde no 635/BSB/1975 definiu as normas e padrões a serem adotados pelas unidades de tratamento de água acerca da metodologia a ser utilizada na fluoretação artificial. Os limites recomendados para a concentração de fluoreto em função da média das temperaturas são mostrados na Tabela 6 (Portaria no 635/BSB, de 26 de dezembro de 1975).

Tabela 6. Concentrações de fluoreto em função da temperatura máxima diária no ar recomendadas para fluoretação artificial das águas de abastecimento público (Portaria no 635/BSB, de 26 de dezembro de 1975).

Médias das temperaturas máximas diárias no ar (°C)	Limites recomendados para a concentração de Fluoreto (mg L ⁻¹)		
	Mínimo	Máximo	Ótimo
10,0 a 12,1	0,9	1,7	1,2
12,2 a 14,6	0,8	1,5	1,1
14,7 a 17,7	0,8	1,3	1
17,8 a 21,4	0,7	1,2	0,9
21,5 a 26,3	0,7	1	0,8
26,4 a 32,5	0,6	0,8	0,6

De acordo com as médias da temperatura do ar, a recomendação sobre limites máximos e mínimos de concentração de fluoreto a serem adotados na fluoretação artificial são de 1,7 e 0,6 mg L⁻¹,

respetivamente. No entanto, no que diz respeito à “concentração ótima” recomendada, essa magnitude é mais restritiva, sendo de 0,6 a 1,2 mg L⁻¹.

Em adicional, a Portaria nº 2914/2011 do Ministério da Saúde, a qual determina os procedimentos de controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, estabelece os limites recomendados de concentração de substâncias químicas que representam risco à saúde presentes na água. Dentre estes, o fluoreto é lista e possui o Valor Máximo Permitido de 1,5 mg L⁻¹.

A Tabela 7 mostra os valores recomendados máximos e mínimos, em caso de existência, sobre a concentração de fluoreto final da água após o tratamento da fluoretação artificial.

Tabela 7. Valores Recomendados para a fluoretação das águas de abastecimento público.

País	Valores Recomendados para a fluoretação das águas de abastecimento público (mg L ⁻¹)		Fonte
	Limite Mínimo	Limite Máximo	
Estados Unidos	-	0,7	U.S. Department of Health and Human Services Federal Panel on Community Water Fluoridation (2015)
Irlanda	0,6	0,8	Statutory Instruments nº42/2007 - Fluoridation of Water Supplies Regulations. Nº. 42
Austrália	0,6	1,1	National Health and Medical Research Council (2017)
Espanha	-	1,5	Real Decreto 140/2003, de 7 de fevereiro
Brasil	0,6	1,2	Portaria no 635/Bsb, de 26 de dezembro de 1975

2.10. Métodos de Desfluoretação da Água

A remoção do fluoreto de soluções aquosas pode ser feita conforme várias tecnologias disponíveis no mercado. As principais são abordadas por trabalhos de revisão bibliográfica acerca do tema, nomeadamente: Coagulação/Precipitação, Adsorção, Filtração por Membranas, Tratamentos Electro-Químicos e Permuta Iônica (Habuda-Stanić, Ravančić & Flanagan, 2014; Loganathan *et al.*, 2013; Mohapatra *et al.*, 2009; Piddennavar & Krishnappa, 2013; Sharma *et al.*, 2017; Suneetha, Sundar & Ravindhranath, 2015; Waghmare & Arfin, 2015a).

Tais técnicas apresentam vantagens e limitações quando são avaliadas do ponto de vista de eficiência de remoção bem como dos custos económicos envolvidos no processo.

Os métodos de Coagulação/Precipitação e Adsorção são os mais utilizados atualmente, embora o primeiro apresente desvantagens, como: elevada concentração de fluoreto de alumínio

residual e pouca eficiência para tratar águas com baixa concentração de fluoreto (Loganathan *et al.*, 2013).

A técnica de Nalgonda, por exemplo, utiliza os princípios de coagulação/precipitação para remover o fluoreto da água. Este sistema operacional é utilizado principalmente em pequenas aldeias na Índia, onde a contaminação das águas por fluoreto é um grave problema. O sal de alumínio é o agente removedor do fluoreto da água, enquanto que o óxido de cálcio é responsável pela formação e precipitação dos flocos grandes e densos. Esse processo foi delineado para tratar cerca de 20 L de água, o que representa o consumo diário. Como resultado da aplicação dessa técnica, a água tratada possui concentração final de fluoreto entre 1 a 1,5 mg L⁻¹ (Waghmare & Arfin, 2015a).

Já o processo de adsorção apresenta maior vantagem principalmente em áreas rurais remotas nos países em desenvolvimento, onde o tratamento de água ocorre a nível das comunidades e sem grande suporte financeiro. Nesses locais, geralmente opta-se por materiais de baixo custo e por processos operacionais mais simples e acessíveis (Loganathan *et al.*, 2013).

O mecanismo de adsorção ocorre quando o fluoreto é adsorvido na superfície sólida de um material adsorvente devido a atuação de forças de natureza física e química. A eficiência de remoção resultante desse processo é consequência da interação de um conjunto de fatores, os quais envolvem: natureza do adsorvente, afinidade entre o elemento a ser adsorvido e o material adsorvente, pH da solução, concentração inicial de fluoreto, tempo de contacto e tamanho da partícula. Os resultados obtidos podem ser interpretados graficamente pois correlacionam a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente bem como a quantidade de soluto ainda presente na solução quando a reação chega ao equilíbrio numa determinada temperatura constante e são interpretadas graficamente por isotermas de adsorção. Na literatura é possível encontrar diversos modelos matemáticos de isotermas propostos por muitos autores como: Freundlich, Langmuir, Halsey, Henderson, Smith, etc. (Sharma *et al.*, 2017).

As outras 3 técnicas de desfluoretação, para além das apresentadas acima, nomeadamente: Filtração por Membranas, Tratamentos Electro-Químicos e Permuta Iônica, possuem a desvantagem em comum de possuírem altos custos envolvidos tanto de instalação quanto de manutenção dos equipamentos. Esses procedimentos são normalmente empregados em indústrias de alta escala e apresentam alta eficiência de remoção (Habuda-Stanić *et al.*, 2014).

A Filtração por Membranas pode englobar dois processos unitários: Nanofiltração e Osmose Reversa. Ambas as técnicas atuam de acordo com princípios físicos e foram amplamente utilizadas na década de 80 para tratamento de efluentes industriais, desfluoretação de águas subterrâneas e dessalinização da água do mar. Na prática, uma bomba mecânica aplica uma pressão sobre a solução que passa através de um dos lados de uma membrana semipermeável. Como resultado, os iões poluentes ficam retidos de acordo com seu tamanho e sua carga elétrica. A nanofiltração se utiliza desse mesmo princípio, entretanto as membranas utilizadas possuem poros maiores do que da osmose reversa e de menor resistência, o que proporciona maior fluxo de água tratada e menores custos

energéticos para aumento da pressão dentro do sistema (Mohapatra *et al.*, 2009 e Waghmare & Arfin, 2015a).

Algumas técnicas Electro-Químicas disponíveis e utilizadas para desfluoretação da água para consumo humano são: a Diálise e a Electro-Diálise. A Diálise, por sua vez, é um método bastante efetivo na remoção de fluoreto da água e já foi usado para este fim em regiões da África onde a concentração de fluoreto nas águas subterrâneas estava acima de 30 mg L^{-1} e após o tratamento a concentração final atingiu menos de $1,5 \text{ mg L}^{-1}$. Este mecanismo consiste em transportar solutos, nomeadamente o fluoreto, através de uma membrana de acordo com o princípio do Efeito Donnan (distinção entre os potenciais químicos de acordo com a diferença de concentração) ou um campo elétrico conectado ao sistema. Nesse mesmo sentido, a técnica de Electro-Diálise não se mostra viável à aplicação em áreas rurais pois para funcionamento do processo requer uso constante de eletricidade. Os compostos iónicos são removidos das soluções através de membranas de permuta iónica sob a atuação de uma força elétrica (Waghmare & Arfin, 2015a).

Por fim, o processo de Permuta Iónica utiliza uma resina que contém grupos funcionais de amónio quaternário na sua composição. O fluoreto é removido da água pois ele substitui os iões cloreto na superfície de tal resina, de acordo com fortes forças eletronegativas. Após a primeira utilização, a resina pode ser regenerada através de lavagem com água supersaturada com cloreto de sódio (Waghmare & Arfin, 2015a).

Dentre os métodos de desfluoretação descritos acima, o método de adsorção tem mostrado ser o mais consistente, tanto em termos de eficiência de remoção quanto em termos da viabilidade económica do sistema operacional de tratamento de água. Para além disso, há uma vasta gama de adsorventes naturais e de baixo custo que vêm sendo explorados em diversas pesquisas afim de otimizar o processo de acordo com os múltiplos fatores que atuam durante o mecanismo. Esse procedimento é considerado de alta flexibilidade e adequado para utilização doméstica e já tem sido implementado em conjunto por organizações voluntárias fundadas pelo *United Nations International Children's Emergency Fund* (UNICEF) e a *Society Affiliated to Research & Improvement of Tribal Areas* (SARITA) para garantir água potável para os cidadãos de Udaipur, Índia (Bhatnagar, Kumar & Sillanpää, 2011; Waghmare & Arfin, 2015a).

A Tabela 8 mostra um resumo sobre as vantagens e desvantagens das tecnologias de remoção de fluoreto da água abordadas acima.

Tabela 8. Comparação das Vantagens e Desvantagens das tecnologias mais utilizadas na remoção de fluoreto de soluções aquosas (Bhatnagar *et al.*, 2011; Habuda-Stanić *et al.*, 2014; Loganathan *et al.*, 2013; Mohapatra *et al.*, 2009; Piddennavar & Krishnappa 2013; Sharma *et al.*, 2017; Waghmare & Arfin, 2015a).

	Vantagens	Desvantagens
Coagulação/ Precipitação	Custo médio e método mais utilizado. Alta Eficiência. Químicos utilizados no processo estão disponíveis comercialmente, nomeadamente: hidróxido de cálcio e alumínio.	Técnica dispendiosa. A eficiência depende do pH e da coexistência de outros aniões na água. Resíduos com altas concentrações de alumínio. Alta produção de lamas. Alta quantidade de químicos adicionados ao processo.
Técnicas de Membrana	A técnica de membranas possui diversas metodologias, como: nanofiltração e osmose inversa. Elevada eficiência de remoção (superior a 90%). Abrange uma alta gama de elementos. Não requer a adição de químicos. Não gera resíduos (a membrana é regenerada e o fluoreto pode ser recuperado)	Altos custos de equipamentos e manutenção. Alto consumo energético. Algumas membranas são sensíveis ao pH. Problemas de entupimento, escamação e incrustação. Remove, inclusive, minerais essenciais à saúde humana. Acidificação da água (requer ajuste de pH).
Tratamentos Electro-Químicos	Os tratamentos Electro-Químicos referem-se à: Diálise, Electro-Diálise e Electro-Coagulação. Alta eficiência. Alta selectividade.	Altos custos de equipamentos e manutenção. Exige trabalho laboratorial especializado. Alto consumo energético.
Permuta Iónica	Alta eficiência. Mantém a qualidade da água	Altos custos. Processo extremamente sensível à variação do pH. Gera efluentes contaminados decorrentes da lavagem do adsorvente
Adsorção	Método altamente acessível. Baixo custo de implementação e manutenção. Ampla gama de adsorventes naturais já testados e viáveis. Alta eficiência de remoção mesmo em baixas concentração de fluoreto.	Requer ajustes de pH ao longo do processo para manter a eficiência de remoção ótima. Presença de outros aniões em solução. Baixa seletividade na adsorção.

2.10.1. Mecanismos de Adsorção

A adsorção de fluoreto é passível de acontecer de acordo com 5 mecanismos químicos, sendo estes classificados em 3 categorias: adsorção física fraca e não-específica de fluoreto; adsorção física forte e específica de fluoreto e adsorção específica e não-específica de fluoreto. Alguns fatores do meio determinam o processo mais favorável que conduzirá à adsorção de fluoreto no material adsorvente pretendido (Loganathan *et al.*, 2013).

A presença de outros aniões (ião fosfato e sulfato), por exemplo, desfavorece a adsorção física de fluoreto, pois a torna fraca e não-específica. Assim, quando a adsorção ocorre através das Forças de Van der Waals, dois átomos ligam-se fracamente em pequeno alcance. Esse tipo de adsorção também pode ocorrer através do mecanismo de iões de troca. Esse processo é caracterizado pelo equilíbrio da estequiometria da solução e pela força de atração eletrostática ou de Coulomb. Os iões de troca da camada superficial podem ser trocados por uma quantidade igual de iões presentes na solução, sendo estes preferencialmente de maior valência, maior concentração e de menor valor hidratado equivalente (Loganathan *et al.*, 2013).

Por outro lado, a adsorção física de fluoreto também pode ser forte e específica de fluoreto. Nesse caso, a presença de outros aniões na solução não afeta o processo, pois o fluoreto é adsorvido

seletivamente. Entretanto, a presença de íons que também são adsorvidos especificamente interfere na eficiência da reação, uma vez que os mesmos competem com o fluoreto pelos lugares de adsorção.

Nesse âmbito, o mecanismo de ponte de hidrogénio é uma forte força de atração caracterizada como dipolo-dipolo, onde um átomo de H carregado positivamente na superfície do adsorvente se liga fortemente a um átomo carregado negativamente, dado a ordem de seletividade química. Como o flúor é o átomo mais eletronegativo, nesse caso tem preferência de atração e portanto, maior eficiência de adsorção (Loganathan *et al.*, 2013).

O mecanismo de permuta de ligante atua de acordo com tais princípios e pode ter a vantagem particular de combinar alta capacidade de adsorção e alta seletividade para aniões. Um ião adsorvente, podendo ser o fluoreto, estabelece uma forte ligação covalente com um catião metálico da superfície do adsorvato. Ao final, outros íons de determinação de potencial são libertados, como íons OH^- , e o fluoreto forma um complexo metálico de esfera interna ficando adsorvido na superfície do adsorvente.

Quando a adsorção de fluoreto ocorre na presença de óxidos metálicos multivalentes em pH neutro, tal libertação dos grupos OH^- consequentemente fazem com que o pH da solução aumente (Loganathan *et al.*, 2013).

Por fim, há também outro mecanismo de adsorção de fluoreto, o qual inclui modificação química da superfície do adsorvente. Esse procedimento aumenta a capacidade de adsorção de materiais adsorventes carregados negativamente, pois permitem que catiões multivalentes sejam impregnados na superfície do adsorvente. Este tipo de adsorção é governado por processos de adsorção específica e não-específica, pois pode atuar como um mecanismo de íons de troca e serem adsorvidos por forças colombianas ou produzir locais de adsorção de possível interação química com o ião fluoreto (Loganathan *et al.*, 2013).

2.10.1.1. Factores que Influenciam no Mecanismo de Adsorção

Os 4 fatores que influenciam a adsorção de fluoretos, de acordo com Loganathan *et al.* 2013, são: pH, aniões coexistentes na solução, temperatura e a cinética de adsorção.

2.10.1.1.1. pH

Dentre os fatores apresentados acima, o pH é considerado o principal influenciador desse processo. A adsorção de fluoreto é fortemente afetada em zonas extremas de pH (muito ácidos ou muito alcalinos), pelo que se tem relatado que a gama de pH com maior eficiência de remoção de fluoreto pelo processo de adsorção está entre 4 e 8, havendo sempre que se considerar também a natureza do adsorvente que se está a utilizar.

2.10.1.1.2. Ponto de Carga Zero (PCZ)

O conceito de PCZ foi utilizado pela primeira vez em 1952 pelo holandês H. R. Kruyt no seu estudo sobre a floculação de coloides hidrofóbicos.

Desde então, tem-se tornado uma ferramenta de grande utilidade em estudos da química ambiental, pois auxilia a descrever o comportamento de partículas coloidais que se encontram suspensas em solução aquosa.

A interação do sistema, partícula-fluido, provoca alteração das propriedades físico-químicas superficiais da partícula em função da composição da solução aquosa circundante. Neste processo, a dissociação de grupos OH^- e a complexação dos íons presentes na solução dará início ao desenvolvimento de cargas elétricas superficiais.

O PCZ é, portanto, um parâmetro interfacial intimamente relacionado com o pH da solução aquosa, pois expressa em que grau as reações ácido-base dos grupos hidroxilos na superfície dos minerais podem alterar a química superficial das partículas adsorventes da solução.

Os íons H^+ e OH^- são indicadores de potencial, pois a quantificação do momento de estabilização conduz a um valor de pH, denominado como ponto de carga zero (pH_{PCZ}), onde a superfície da partícula se encontra estável, ou seja, a carga líquida exercida pelo fluido aquoso é zero, independentemente da fonte (Bray, Benning, Bonneville & Oelkers, 2013; Khan & Sarwar, 2007).

De acordo com Bray *et al.*, 2013, podem se seguir três metodologias para a determinação do pH_{PCZ} dos minerais, sendo estas:

1. O Ponto Isoelétrico (pH_{PIE}): medições eletrocinéticas, no plano hidrodinâmico da partícula em solução aquosa, indicando o pH no qual o movimento da partícula no campo elétrico é zero.
2. Ponto de Carga Protônica Líquida Zero (pH_{CPLZ}): titulações potenciométricas ácido-base, indicam o pH no qual o consumo das concentrações dos íons OH^- e H^+ são equivalentes. Também pode ser chamado de pH de imersão (pH_{imm}) quando nenhum titulante é adicionado à solução.
3. Ponto de Efeito Salino Zero (pH_{PESZ}): sobreposição de curvas de titulação potenciométrica ácido-base em diferentes forças iônicas.

Durante as titulações potenciométricas, o consumo de prótons é consequência de uma série de reações que se desenvolvem no meio, tanto das reações superficiais do mineral, quanto de reações relacionadas às demais espécies iônicas dissolvidas em simultâneo, nomeadamente Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe e Si. A presença destes íons, no fundo, pode ser interpretada como indicadores da taxa de dissolução do mineral e sua quantificação se mostra bastante apropriada para a compreensão do consumo total de prótons.

2.10.1.1.3. Ponto de Carga Protónica Líquida Zero (pH_{CPLZ})

Diversos autores já realizaram estudos para avaliar o ponto de carga protónica líquida zero, através da metodologia de titulação potenciométrica, em vários materiais passíveis de serem utilizados como adsorventes de partículas contaminantes.

Na literatura pode-se encontrar muitos trabalhos que utilizaram a metodologia do intitulado “experimento dos 11 pontos” inicialmente proposta por Regalbuto e Robles (2004) para analisar este parâmetro relativo ao processo de adsorção, entretanto outros autores propuseram alterações relativamente ao tempo de agitação das amostras e a gama dos 11 pontos escolhidos de pH a serem avaliados.

O tempo de agitação, por exemplo, foi ajustados para 24 horas por Deolin *et al.* (2013) que utilizou este método para determinar o PCZ de zeólitos (Modernite, NaY e NaZSM-5), por Honório, Veit e Tavares (2015) que utilizaram cascas de arroz como adsorvente natural de hormonas presentes em efluentes de suinicultura, Mimura, Vieira, Martelli e Gorgulho (2010) também avaliaram o PCZ da casca do arroz na adsorção de iões Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , Guillarduci, Mesquita, Martelli e Gorgulho (2006) realizaram este estudo no sentido de avaliar o PCZ do carvão ativado com o objetivo de otimizar o processo de adsorção.

Carabineiro, Thavorn-amornsri, Pereira, Serp e Figueiredo (2012), por sua vez, optaram por modificar o tempo de agitação das amostras para 20 horas no ensaio realizado acerca do ponto de carga zero de três diferentes tipos de carvão na adsorção do antibiótico ciprofloxacina.

Do ponto de vista da equivalência completa da metodologia utilizada no ensaio de determinação do ponto de carga zero, tanto no que se refere ao tempo de agitação, proporção de material adsorvente e volume da solução de pH em cada amostra, gama de pH escolhida para avaliação, molaridade requerida de cada reagente químico para preparação das soluções base, analisaram-se dois trabalhos que se podem adequar à metodologia seguida no trabalho experimental realizado.

Os trabalhos desenvolvidos por Khan e Sarwar (2007) apresentam um amplo estudo de comparação acerca das três metodologias descritas anteriormente para determinação do PCZ em quatro diferentes adsorventes naturais e tratados, nomeadamente carvão ativado, areia de granito, carvão lakhra e espiga de milho moída. Balouch *et al.* (2013) investigou o modelo da cinética de adsorção, isothermas e parâmetros termodinâmicos de três adsorventes naturais: carvão, pó de tijolo e pó de serra na adsorção de fluoreto de águas subterrâneas.

2.10.1.1.4. Aniões Coexistentes em Solução

Em situações reais, o fluoreto encontra-se em solução com outros elementos nas águas dos rios ou em águas subterrâneas. Esse facto, evidentemente influencia a eficiência de adsorção de fluoreto no material adsorvente, uma vez que outras espécies de aniões, nomeadamente PO_4^{3-} , Cl^- , SO_4^{2-} , Br^- ou NO_3^- , podem competir com o mesmo por lugares específicos de adsorção na superfície do material adsorvente.

A magnitude da interferência no mecanismo de adsorção depende fortemente da concentração dos iões competidores presentes, bem como da sua afinidade relativa ao material adsorvente.

Segundo Loganathan *et al.* (2013), os principais aniões que afetam a adsorção de fluoreto em detrimento da competitividade são aqueles que são adsorvidos de forma específica pelo material adsorvente, tal como: PO_4^{3-} , SO_4^{2-} e AsO_4^{3-} .

2.10.1.1.5. Temperatura

Ainda de acordo com a revisão de literatura realizada por Loganathan *et al.* (2013) acerca dos métodos de remoção de fluoreto usando processo de adsorção, o autor constatou que não há efeito significativo da temperatura sobre a eficiência de remoção de fluoreto.

Porém, pode-se interpretar e classificar a natureza do processo que está a ocorrer avaliando o efeito que o aumento ou diminuição da temperatura tem sobre a taxa de remoção de fluoreto. Sendo assim, o mecanismo de adsorção de fluoreto pode ter duas naturezas distintas, sendo:

- Natureza Endotérmica: a eficiência de adsorção aumenta com o aumento da temperatura.
- Natureza Exotérmica: a eficiência de adsorção diminui com a diminuição da temperatura.

Tais interpretações advêm dos resultados obtidos a partir dos parâmetros termodinâmicos calculados a partir de dados sobre adsorção em diferentes temperaturas utilizando equações padrão. A partir da quantificação da Energia Livre de Gibbs (G°), da Entalpia (H°) e da Entropia (S°) é possível caracterizar a energia e natureza espontânea da entalpia de adsorção atuante.

2.10.1.1.6. Cinética de Adsorção

Loganathan *et al.* (2013) afirma que a cinética de adsorção de fluoreto depende intrinsecamente das propriedades estruturais é otimizada entre 5 a 120 minutos de tempo de contacto, sendo que nesse intervalo é possível ser removido até 90% da concentração inicial de fluoreto da

solução. Após esse período, a taxa de adsorção de fluoreto tende a cair consideravelmente visto que os sítios de adsorção da superfície do material já se encontram ocupados, portanto indisponíveis.

2.11. Materiais Utilizados como Adsorventes de Fluoreto

Devido ao grande interesse em promover a desfluoretação das águas que contêm excesso desse elemento, diversos materiais têm sido investigados com a finalidade de otimizar três aspectos: a eficiência perante o processo de remoção, a viabilização prática do projeto e os custos de operação envolvidos.

Nas últimas duas décadas, a busca pelo desenvolvimento de tecnologias que permitam tratar as águas que oferecem risco à saúde humana através de soluções economicamente exequíveis tem sido levado em conta por diversos pesquisadores. O fato de ainda não haver uma metodologia afinada acerca desse assunto, tem afetado o desenvolvimento econômico e social de áreas que estão expostas ao consumo de águas que não estão de acordo com o padrão de potabilidade mundial (Song *et al.*, 2018).

Segundo Chidambaram, Ramanathan e Vasudevan (2003), todo material sólido é um potencial adsorvente e a partir disso, muitos esforços têm sido realizados no sentido de identificar novos materiais que satisfaçam essa aplicação específica.

Nessa perspectiva, os materiais mais comuns que se tem utilizado na adsorção de fluoreto são: alumina ativada, carbono ativado, sulfato de alumínio, cloreto de polialumínio, gel de sílica, zeólites e bentonites (Ramdani, Taleb, Benghalem & Ghaffour, 2010).

2.11.1. Materiais Naturais

Há um crescente interesse na pesquisa por materiais naturais e de biomassa que apresentem boas capacidades de adsorção de fluoreto, pois possuem a vantagem de requererem pouco ou nenhum processamento para a sua utilização. Essa característica classifica-os como alternativas de baixo custo e, portanto, bastante atrativas (Sivarajasekar *et al.*, 2017). Alguns exemplos desse tipo de adsorventes são: resíduos agrícolas e florestais, cinzas volantes, lamas de diferentes origens, grânulos de quitosana, calcite, cimento hidratado, argilas, geomateriais e minerais (Shah, 2017; Waghmare & Arfin, 2015b).

2.11.1.1. Minerais

O uso de minerais, por sua vez, tem-se mostrado eficiente na desfluoretação em todo o mundo. Isso acontece, principalmente, devido à similaridade entre a carga e o tamanho do fluoreto em relação ao anião de troca OH^- , além da sua elevada afinidade em relação a este composto. A fim de potencializar o seu desempenho, convém utilizar minerais que possuam naturalmente catiões como o

Ca(II) e Mg(II), visto que estes possuem grande tendência em ligar-se ao fluoreto (Chidambaram *et al.*, 2003).

Segundo Waghmare & Arfin (2015b), atualmente a bauxite, a pedra-pomes, a hidroxiapatite, a diatomito, os minerais lateríticos, os polimerizados férricos e os minerais siliciosos têm sido utilizados como meios adsorventes naturais dos processos de remoção de fluoreto da água.

A bauxite, por exemplo, tem revelado uma capacidade bastante satisfatória no processo de adsorção de fluoreto através de estudos realizados por diversos autores. Ayamsega, Apambire, Bakobie e Minyila (2008) utilizaram laterite e bauxite como adsorventes de fluoreto e obteve 92,7% de eficiência de remoção, sendo que destes, 74,8% foram atribuídos à presença do composto Al_2O_3 na bauxite. Masamba, Thole, Sajidu e Mwatseteza (2008) obteve 93,8% de eficiência de remoção em ensaio de adsorção de fluoreto, realizado numa proporção de 2,5 g de adsorvente e 200 ml de solução com concentração inicial de 8 mg L^{-1} .

2.11.1.1.1. Minerais Micáceos

Os filossilicatos (do grego “*phylon*” significa lâmina) são minerais muito abundantes na natureza em rochas sedimentares, metamórficas e ígneas. Esta classe pode ser dividida em minerais primários e em minerais secundários, os quais são resultantes da meteorização de minerais de rochas sedimentares, ígneas ou metamórficas (Carvalho, 2017; Corrêa, 2003). As suas propriedades específicas, nomeadamente grande área superficial e elevada capacidade de troca iônica, os destacam como minerais interessantes do ponto de vista do controle da composição química da sua subsuperfície (Bray *et al.*, 2013).

O grupo das micas, constituído por aproximadamente 41 espécies, é considerado o principal representante dos minerais formados diretamente nas rochas. Sua paragénesese engloba uma ampla gama de mineralógica, bem como condições de temperatura e pressão. Devido à sua forte estabilidade são utilizados como indicadores da escala de tempo geológica e sua respetiva condição ambiental de formação. Para além disso, a sua dissolução é fundamental para a manutenção do ciclo geoquímico de nutrientes na biosfera (Bray *et al.*, 2015; Deer & Zussman, 1962; Yoder, 1957).

De acordo com Deer e Zussman (1962), a fórmula geral dos minerais micáceos é:

$$\text{AR}_{2-3} \square_{1-0} \text{T}_4\text{O}_{10}\text{X}_2, \text{ onde:}$$

A = Catião entre camadas (K, Na, Ca, Ba, Cs, NH_4).

R = Camada octaédrica catiónica (Al, Mg, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Li, Ti, Mn^{2+} , Mn^{3+} , Zn, Cr, V e Na).

\square = Vazio na camada octaédrica.

T = Camada tetraédrica catiónica (Si, Al, Fe^{3+} , Be e B).

O = Oxigénio.

X = Anião (ligante) que não está ligado à camada tetraédrica (OH, F, Cl, O e S).

Mediante essa estrutura base ($\text{KA l}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$), rearranjos geoquímicos, tanto na questão de substituições quanto na disposição das folhas, diferenciam e conferem particularidades a cada uma das espécies desse grupo (Deer & Zussman, 1962). A Tabela 9 apresenta alguns membros do grupo das micas, sendo que seus principais representantes são a moscovite e a biotite.

Tabela 9. Principais minerais do grupo das micas (Yoder, 1957).

Micas		Fórmula Química Estrutural
Dioctraédricas	Moscovite	$\text{K Al}_2 \text{Al Si}_3 \text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Paragonite	$\text{Na Al}_2 \text{Al Si}_3 \text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Margarite	$\text{Ca Al}_2 \text{Al Si}_3 \text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Celadonite	$\text{K Mg Fe}^{3+} \text{Si}_4 \text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Trioctraédricas	Flogopite	$\text{K Mg}_3 \text{Al Si}_3 \text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Annite	$\text{K Fe}_3 \text{Al Si}_3 \text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Clintonite	$\text{Ca Mg}_3 \text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_{10}(\text{OH})_2$

A moscovite $[\text{KA l}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ possui características fêlsicas e cor clara, sendo classificada como um aluminossilicato (Figura 5). A biotite, $(\text{K}(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_{3-2}\text{Al}_{0-1}\text{Al}_{1-2}\text{Si}_{3-2}\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ por outro lado, possui cor escura e apresenta alto teor de ferro e magnésio em sua composição química (Deer & Zussman, 1962).

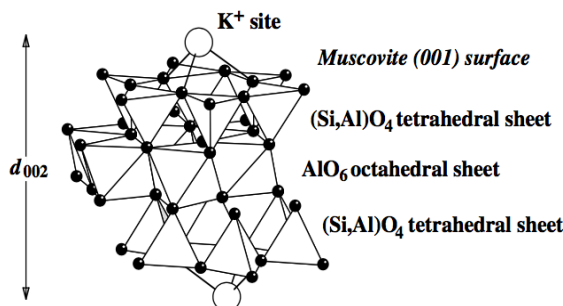


Figura 5. Superfície do plano basal (001) mica moscovite após clivagem (Cheng, Fenter, Nagy, Schlegel & Sturchio, 2001).

O plano basal é composto, principalmente de tetraedros de silicato (SiO_4), os quais estão arranjados em dois anéis trigonais, entre os quais, os íons de potássio (K^+) atuam de forma a neutralizar a carga estrutural decorrente da substituição do alumínio pelo silício (Balmer, Christenson, Spencer & Heuberger 2008).

Devido a ocorrência de substituições isomórficas, o plano basal da moscovite possui carga permanentemente negativa e independente da variação do pH do meio aquoso. Entretanto, nos bordos do cristal, as reações hidrolíticas dos grupos Al-O e Si-O são fortemente relacionadas ao pH e alteram a carga superficial (Xu, Wu, Dong, Wang & Xiao, 2013).

Nessa perspectiva, Chakraborty *et al.* (2007) estudou a adsorção de arsênio em biotite e moscovite e Martins (2015) utilizou a biotite para remoção de arsênio. Lee *et al.*, (2009) investigou a

remoção de urânio VI pela biotite em solução aquosa, enquanto Elsabawy e Tawfik (2012) avaliaram a remoção de metais perigosos a partir do mecanismo de adsorção em biotite de síntese verde enriquecida com ferro. Silva (2005) analisou a eficiência de remoção de cádmio e chumbo por materiais micáceos, nomeadamente, biotita, vermiculite e moscovite.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Na presente investigação, utilizou-se um mineral micáceo como adsorvente natural. Para realização dos ensaios foram utilizados dois lotes do mineral, ambos adquiridos na empresa LP Minerais, com loja física localizada em São Paulo, Brasil.

Inicialmente, adquiriu-se um lote do mineral em 2016, ao qual será atribuído o código identificador de M1, com o qual se realizou o ensaio exploratório de adsorção. E mais tarde, devido à necessidade de realização de estudos complementares para clarificar os resultados obtidos, nomeadamente a determinação do ponto de carga zero, adquiriu-se um segundo lote do mesmo mineral em 2017, ao qual será atribuído o código de tipificação M2.

Os lotes provenientes da empresa, o mineral micáceo encontrava-se sob a forma de placas com dimensões médias de 15x6 cm, as quais, posteriormente, foram submetidas a um processo de moagem, de forma a obter a granulometria de 250 µm.

Este estudo foi executado em 4 etapas, as quais estão descritas na Tabela 10.

Tabela 10. Cronograma dos estudos realizados no presente estudo.

Estudo/ Análises	Lote do Mineral Micáceo Utilizado	Local	Ano
1. Ensaio Exploratório de Adsorção	M1	Laboratório de Águas da Universidade de Évora em colaboração com o Pólo da Mitra	Maio de 2016
2. Análise de Microsonda Eletrónica	M1 e M2	Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa	Agosto de 2017
3. Ensaio Granulométrico	M2	Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva - Instituto Superior de Agronomia - Universidade de Lisboa	Novembro de 2017
4. Ensaio de Determinação do Ponto de Carga Protónica Líquida Zero	M2	Laboratório 11 do Departamento de Química em colaboração com o Laboratório 10 no Instituto Superior de Agronomia - Universidade de Lisboa	Janeiro de 2018

3.1. Ensaio Exploratório de Adsorção

Esses ensaios foram realizados em parceria com o Doutor Leonardo Paulino Werneck Ceolin e os resultados primários foram publicados em sua tese de doutoramento (Ceolin, 2017).

Para avaliação da eficiência de remoção de fluoreto (F^-) de águas pela mica delineou-se um estudo, com o objetivo de avaliar os resultados a partir da análise dos seguintes parâmetros: concentração de F^- inicial, pH, temperatura, tempo de agitação e granulometria.

O tempo de agitação, a granulometria e a temperatura foram mantidas como parâmetros fixos. Enquanto que, para os restantes foram consideradas variações comparativas, nomeadamente: concentração de F^- inicial e pH. A Tabela 11 apresenta as condições de ensaio pré-definidas.

Tabela 11. Condições pré-definidas para o ensaio exploratório de adsorção de fluoreto no material micáceo.

Parâmetro Fixos		Parâmetros Variáveis	
Temperatura (°C)	15	pH	3 ; 7 e 9
Tempo de Agitação (horas)	6	Concentração	1,5 ; 2,0
Granulometria (µm)	250		

Inicialmente, as lâminas do material micáceo lote M1 foram submetidas à moagem no Laboratório de Geologia da Universidade de Évora e peneiradas com crivo de 60 mesh (250 µm) de acordo com as normas da *American Society for Testing and Materials* (ASTM) para obtenção da granulometria desejada.

Em seguida, foram preparadas as duas soluções com concentração de F^- previamente definidas de 1,5 e 2,0 mg L⁻¹, as quais foram utilizadas como base para as amostras finais. Para alcançar as concentrações pretendidas, foram realizadas diluições a partir de uma solução comercial padrão de fluoreto de sódio (NaF) com concentração de 1000 mg L⁻¹.

Para analisar o efeito do pH no processo de adsorção, o pH de ambas as soluções de concentrações fixas preparadas anteriormente foi ajustado para os pontos previamente definidos: pH 3; pH 7 e pH 9. Visando a observação do comportamento da adsorção do F^- em meio ácido, neutro e alcalino.

Para preparação da amostra final, adicionou-se 50 ml de cada uma das soluções previamente preparadas em um erlenmeyer contendo 10 g de material micáceo. Cada amostra combinado o valor de pH e concentração inicial foi realizado em triplicado, totalizando 18 amostras. As figuras 6 e 7 apresentam as principais etapas do ensaio de adsorção de fluoreto no mineral micáceo lote M1.

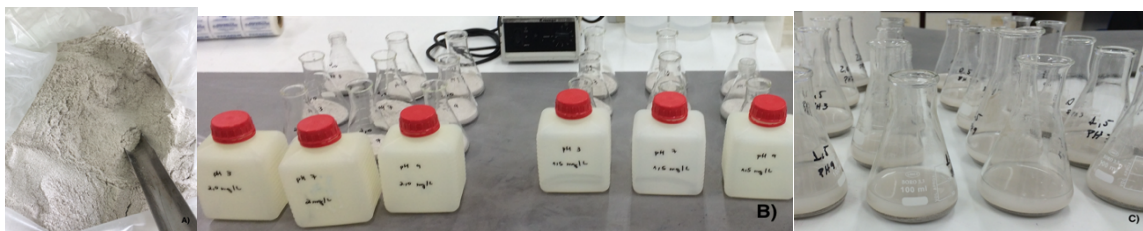


Figura 6. Ilustração das etapas referentes ao ensaio exploratório de adsorção. A) Mineral micáceo moído: lote M1 (250 µm). B) Erlenmeyers com 10g de mineral micáceo M1 e as respectivas soluções de pH. C) Amostra final.

Para garantir um ambiente climático totalmente controlado, o ensaio foi realizado dentro de um equipamento Fitoclima da marca AraLab com temperatura ajustada aos 15°C.

Afim de eliminar a probabilidade de que a remoção de F^- decorresse do processo de decantação, instalou-se dentro do Fitoclima, uma mesa agitadora da marca Edmund Buhler onde se fixou uma velocidade de 150 rpm e um tempo de agitação de 6 horas, onde ficaram colocados os 18 erlenmeyers.



Figura 7. Visualização das etapas do ensaio exploratório de adsorção. A) Fitoclima B) Conjunto de amostras colocadas sobre a mesa agitadora.

Para determinação da concentração de F^- por análise espectrométrica, utilizou-se o Método de Zircónio e Eriocromo-cianina R, sendo este um ensaio colorimétrico de tipo indireto e sem destilação de acordo com a metodologia de Rodier (1990).

Em ambos os ensaios, o equipamento utilizado para determinação da concentração de F^- nas amostras foi o espectrofotómetro UV-sensível de marca Thermo Scientific modelo Evolution 300 para leitura das concentrações finais após o término do ensaio.

3.10. Delineamento Experimental

3.10.1. Caracterização da Composição Química do Mineral Micáceo: Lote M2

A microsonda eletrônica é um equipamento de técnica analítica desenvolvido para realizar a caracterização, nomeadamente identificação e quantificação, de elementos químicos na superfície de substâncias sólidas requerendo um pequeno volume da amostra. Esta característica é alcançada devido ao seu alto poder de resolução espacial, o qual lhe permite codificar uma grande quantidade de dados do material analisado em um curto espaço de tempo. Essa tecnologia é utilizada em muitas áreas de investigação, tal como na área de metalurgia, odontologia, física do estado sólido e geologia, onde propiciou enormes avanços.

A caracterização do material adsorvente natural investigado neste trabalho foi realizada através de uma análise de microsonda eletrônica e espectrofotómetro acoplado. Essa análise foi conduzida pelo Dr. Pedro Celestino dos Reis Rodrigues do Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências de Lisboa – Universidade de Lisboa.

O procedimento necessário para a determinação da composição química da mica, inclui a preparação de uma lâmina de cada uma das placas de mica originais, sendo então 2 amostras submetidas à análise M1 e M2 (Figura 8).

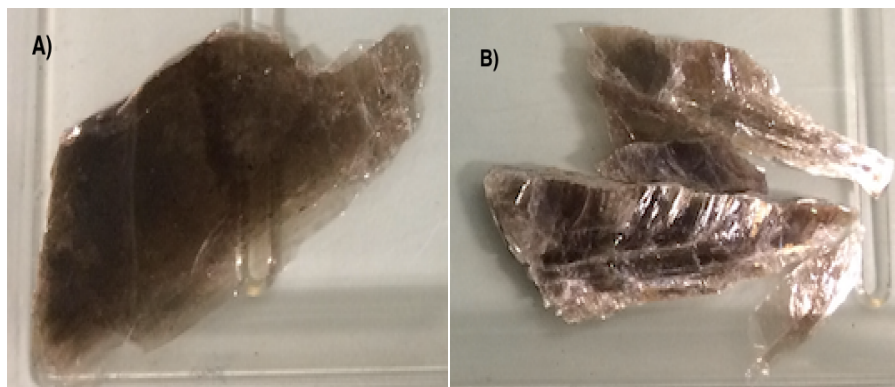


Figura 8. Amostras do mineral micáceo submetidas à análise de microsonda. A) Lâmina do mineral micáceo lote: M1. B) Lâmina do mineral micáceo lote: M2.

Para garantir o rigor dos resultados (erro inferior a 2%) e a homogeneidade da amostra em questão, foi necessário realizar a montagem e colagem do material sob uma placa de vidro com dimensões de 3 x 2,5 x 0,15 cm. Na sequência, realizou-se o polimento a fim de corrigir eventuais irregularidades superficiais superiores a 1 μm . Após tal procedimento, a lâmina final (placa de vidro com a amostra de mica) não excedeu a espessura de 2mm. Efetuaram-se 10 leituras na microsonda para avaliação da composição química de cada amostra, o que totalizaram 20 leituras.

3.10.2. Ensaio Granulométrico – Mineral Micáceo: lote M2

A moagem do mineral micáceo foi realizada em um Moinho Planetário de Alta Velocidade da marca Retsch no Laboratório Químico e Agrícola Rebelo da Silva. Esse equipamento é utilizado para desintegração rápida e mistura de materiais orgânicos e inorgânicos e, segundo o manual da marca, apresenta as seguintes características: motor trifásico embutido com 0,55W, 220/380 Volts, velocidade de 50 ciclos por segundo, regulação contínua da caixa de engrenagens e interruptor de segurança do motor.

Seu princípio de funcionamento envolve um movimento giratório de alta velocidade e elevadas forças centrífugas, tanto do disco circular horizontal, quanto dos copos de moagem, ao girarem em torno do seu próprio eixo. Dentro dos copos são colocados o material a ser moído e 3 bolas, de maneira que a elevada força do impacto das bolas exercida sobre o material o desintegre, garantindo uma moagem superfina em relativamente pouco tempo.

No início, procedeu-se à quebra dos minerais manualmente, visto que a mica possui dureza relativamente baixa e permite a execução desse procedimento. Em seguida, os fragmentos obtidos foram colocados em 4 copos de moagem, juntamente com 3 bolas de ágata (99,9% de SiO_2 – e grau de dureza 7 na escala Mohs) com diâmetro de 20 mm. Os copos foram devidamente encaixados no moinho e fechados com uma cobertura de aço, as quais servem como travão de segurança.

As Figura 9 e a 10 ilustram os principais procedimentos utilizados na moagem da mica M2.



Figura 9. Processo de moagem do mineral micáceo num Moinho Planetário de Alta Velocidade. A) Quebra manual do mineral micáceo M2. B) Copos de Moagem e C) Copos de moagem alocados no equipamento.

Após cerca de 1 hora de agitação, os copos de moagem eram abertos e, seu conteúdo submetido a peneiração com crivos de aço com malha 60 mesh para obtenção de partículas com granulometria de 250 μm , como o desejado. O material restante retido na peneira era novamente colocado nos copos de moagem e, colocado no Moinho Planetário de Alta Velocidade para dar continuidade a moagem, até ao ponto em que os fragmentos estivessem em condição de serem peneirados pela segunda vez. Este procedimento foi repetido quantas vezes fosse necessário até que o peso total de 1 kg da Mica M2 fosse obtido.

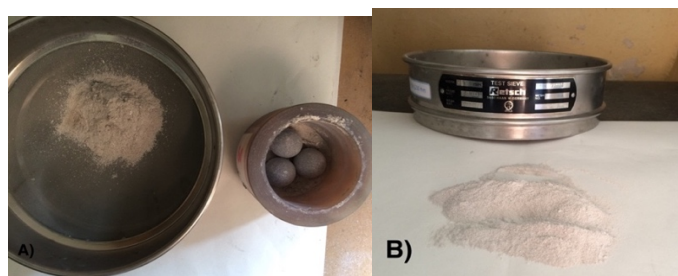


Figura 10: Processo de moagem do mineral micáceo num Moinho Planetário de Alta Velocidade. A) Retirada do material moído do copo seguida de peneiração e B) Mineral Micáceo M2 com granulometria inferior à 250 µm.

3.10.3. Ensaio de Determinação do Ponto de Carga Protónica Líquida Zero (pH_{CPLZ})

O ponto de carga zero protónica líquida zero do adsorvente natural utilizado nesse trabalho foi determinado de acordo com a método de titulação potenciométrica proposto por Yang, Chun, Sheng e Huang (2004) e recentemente realizado por Khan e Sarwar (2007) em sua pesquisa sobre a determinação do PCZ em adsorventes naturais. Estes estudos foram sistematizados por Balouch *et al.* (2013) num estudo de desfluoretação de águas subterrâneas usando adsorvente naturais.

O delineamento do ensaio de determinação do PCZ foi feito em triplicado e foi constituído por seis etapas, sendo estas: preparação da solução de NaCl 0,01M, utilizada como base para ajuste dos valores de pH pretendidos; preparação de soluções de HCl 0,5 M e NaOH 0,5 M, que foram utilizadas de modo a aumentar ou diminuir o pH da solução de acordo com cada ponto pré-definido; preparação das soluções dos 9 pontos de pH a serem observados, nomeadamente 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10; pesagem da amostra M2; preparação da amostra final, contendo 0,5 g da M2 e 20 ml solução do pH correspondente e por fim, colocação das 27 amostras numa mesa agitadora orbital e submissão à agitação numa velocidade de 150 rpm durante 24 horas.

O seguinte ensaio descrito foi realizado no Laboratório 11 de Química em colaboração com o Laboratório 11, ambos no Instituto Superior de Agronomia.

3.10.3.1. Preparação das Soluções Base

Para a solução de NaCl 0,01 M, optou-se por preparar primeiramente uma solução de NaCl 0,1M (solução-mãe) e através da técnica de diluição, obter a solução de 0,01M.

A solução de NaOH 0,5 M foi preparada a partir do NaOH da marca José Manuel Gomes dos Santos, Lda. O peso molecular do NaOH é 40g/mol, portanto, para preparar uma solução de NaOH 0,5 M, adicionou-se 20g de NaOH à um balão volumétrico de 1L, completou o mesmo com água destilada e o submeteu à agitação.

Na sequência, a solução de HCl 0,5 M foi preparada a partir de HCl da marca Fisher Chemical. Para preparar uma solução de HCl 1 M, deve-se adicionar 8,4 ml do ácido clorídrico em um balão volumétrico de 1L e completar o mesmo com água. Então, para preparar uma solução de HCl 0,5 M, adicionou-se 4,2 ml de ácido clorídrico em um balão volumétrico de 1 L e completou-se o mesmo com água. Depois de submetido à agitação, obteve-se a solução de HCl 0,5 M pretendida. Note-se que este procedimento foi realizado sob um ventilador e também se adicionou um pouco de água destilada ao balão volumétrico para que a mistura do ácido fosse mais amena, visto que esse processo exala uma fumaça tóxica.

3.10.3.2. Preparação das Soluções de pH pré-definidos

Os equipamentos utilizados para realizar a preparação das 9 soluções de pH definidos anteriormente foram: medidor de pH da marca Thermo Electron Corporation modelo Orion 3 Star, mesa agitadora da marca Falc utilizada para agitação da amostra em velocidade 3 aproximadamente até alcançar o equilíbrio do pH desejado, 2 micropipetas, uma foi utilizada para a solução de HCl 0,5 M para quando fosse necessário descer o pH e a segunda utilizou-se para a solução de NaOH 0,5 M para quando fosse necessário elevar o pH da solução. É válido ressaltar que a utilização da micropipeta se fez muito relevante no ajuste do pH o mais próximo do valor exato quanto fosse possível, visto que permite adicionar gotas relativamente pequenas à solução de NaCl 0,1 M que se encontra em agitação. Para além disso, utilizaram-se 9 béqueres de volume de 250 ml, onde cada solução final foi preparada.

Ao início do ensaio, o aparelho medidor de pH referido foi calibrado com soluções padrão de pH 4, 7 e 10. Ao final da calibração, constatou-se medições de 4,02; 7,02 e 10,01 respetivamente.

Primeiramente realizou-se a medição do pH da solução de NaCl 0,01 M, pois esta foi utilizada como base para as 9 soluções desejadas. Sendo o pH da solução de NaCl 0,01 M 5,33 optou-se por começar a ajustar seu pH com a solução de HCl 0,5 M para o pH de 5, 4, 3 e 2. Na sequência, ajustou-se o pH da solução base de NaCl 0,01 M para o pH de 6, 7, 8, 9 e 10.



Figura 11. Visualização das principais etapas da preparação das soluções de pH 2 a 10. A) As 4 soluções base: NaCl 0,1M; NaCl 0,01M, NaOH 0,5 M e HCl 0,5 M. B) Ajuste do pH desejado e C) As 9 soluções preparadas de pH 2 a 10.

3.10.3.3. Preparação das amostras

Pesou-se 0,5 g da amostra M2 num balão volumétrico de 50 ml e, em seguida, adicionou-se 20 ml da solução de pH 2 e assim se fez sucessivamente até se chegar ao pH 10. Em paralelo, também se considerou amostras como testemunha, ou seja, amostras com 0,5 g M2 e 20 ml de água destilada. O ensaio foi realizado em triplicado e, portanto, um total de 30 amostras foram submetidas à agitação à 150 rpm durante 24 horas.

Na Figura 12, pode-se observar as etapas finais de preparação das amostras para início do ensaio.



Figura 12. Visualização das principais etapas da preparação do ensaio de determinação do Ponto de Carga Protônica Líquida Zero. A) Balões Volumétricos de 50 ml com 0,5g da amostra M2 com granulometria inferior à 250 μm . B) Conjunto das amostras colocadas sobre a mesa agitadora.

3.4.4. Medição do pH final

Antes de iniciar a medição do pH final das amostras, calibrou-se o equipamento medidor do pH para aferição da sua exatidão relativamente aos pH das soluções padrão. Ao final da calibração, constatou-se medições de 4,04; 7,04 e 10,04 respetivamente.

Após tal procedimento, os volumes dos balões volumétricos foram transferidos para um copo graduado de 20 ml para a medição do pH final das amostras (Figura 13).

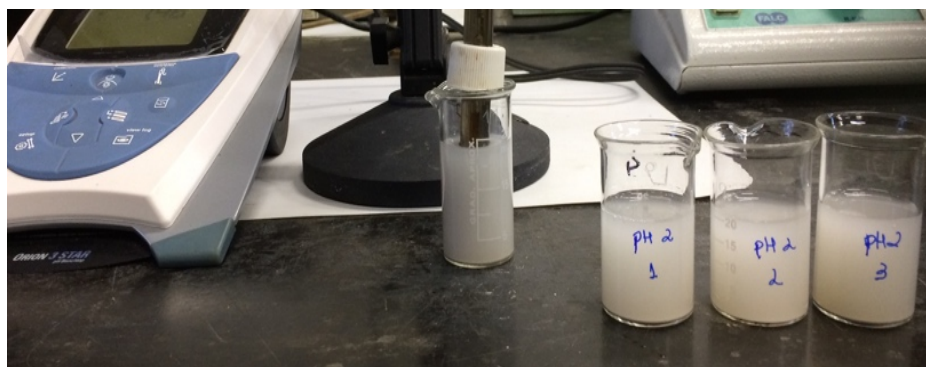


Figura 13. Fotos da medição do pH final das amostras após 24 horas de agitação.

Para discussão dos resultados, foram realizados tratamentos ao nível da estatística descritiva e da estatística inferencial. Para tal, recorreu-se ao software R 3.4.3 GUI 1.7

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Ensaio Exploratório de Adsorção

Na Tabela 12 apresentam-se os resultados das concentrações finais de fluoreto, bem como a eficiência de remoção (média \pm desvio padrão) para cada combinação entre pH e concentração de F^- inicial. A Figura 14, por sua vez, ilustra a visualização gráfica desses resultados.

Tabela 12. Valores das concentrações iniciais e finais de fluoreto e eficiência de remoção referentes ao ensaio exploratório de adsorção.

pH	Concentração Inicial (F^- mg L ⁻¹)	Concentração Final (F^- mg L ⁻¹)	Eficiência de Remoção (%)	Média \pm Desvio Padrão
3	1,5	0,816	45,60	35,73 \pm 16,17
		0,832	44,53	
		1,244	17,07	
	2	0,438	78,10	47,83 \pm 40,44
		0,730	63,50	
		1,962	1,90	
7	1,5	0,154	89,73	88,36 \pm 9,61
		0,042	97,2	
		0,328	78,13	
	2	0,368	81,60	78,10 \pm 21,37
		0,050	97,50	
		0,896	55,20	
9,0	1,5	0,682	54,53	71,29 \pm 14,56
		0,322	78,53	
		0,288	80,80	
	2	0,864	56,80	36,57 \pm 17,69
		1,520	24,00	
		1,422	28,90	

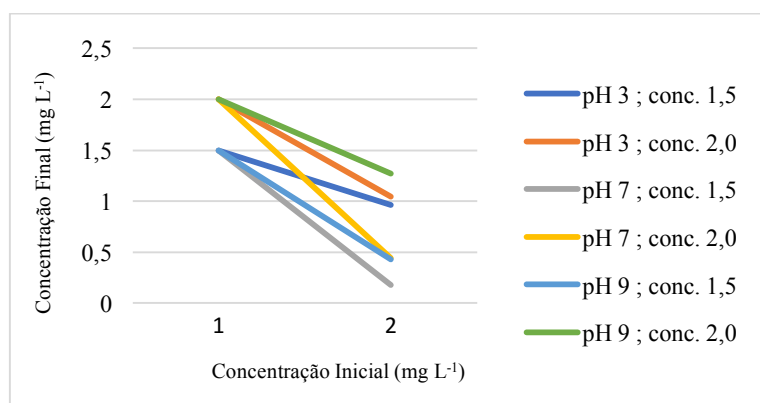


Figura 14. Representação gráfica dos resultados do ensaio de adsorção de F^- na amostra M1.

A Tabela 13 mostra o resultado da análise descritiva da eficiência de remoção (variável resposta): valor mínimo, quartil inferior, mediana, média, quartil superior e valor máximo.

Tabela 13. Resultado da análise descritiva da variável resposta (eficiência de remoção).

Variável Resposta	Mínimo	Quartil Inferior	Mediana	Média	Quartil Superior	Máximo
Eficiência de Remoção	1,9	44,8	60,15	59,65	80,23	97,5

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 13, a eficiência média de remoção de F^- na amostra M1 é de aproximadamente 60%. Este resultado, contudo, é acompanhado por uma enorme amplitude entre os valores máximos e mínimos obtidos a partir dos resultados do ensaio observados na Tabela 13.

Tal discrepância é consequência da heterogeneidade observada entre as repetições dos resultados da eficiência de remoção para cada combinação de fatores (concentração inicial e pH). É importante observar que, os dois extremos se referem à concentração inicial de $2,0 \text{ mg L}^{-1}$, sendo o valor mínimo de 1,9 % relativo ao pH 3, e o valor máximo de 97,5%, relativo ao pH 7.

A hipótese de influência dos fatores, de forma individual ou interativa, sobre a variável resposta foi testada pela estatística inferencial de Análise de Variância (ANOVA). O modelo ajustado correspondeu a um delineamento equilibrado a dois fatores. O fator A corresponde à concentração inicial com $a = 2$ níveis ($1,5$ e $2,0 \text{ mg L}^{-1}$) e o fator B corresponde ao pH com $b = 3$ níveis (pH 3, 7 e 9). O ensaio foi realizado com 3 repetições ($n_c = 3$) para cada combinação entre o fator A e o fator B, possibilitando a verificação da interatividade entre os mesmos.

A Tabela 14 mostra o resultado do teste ANOVA para 2 fatores com interação e nível de significância de $\alpha = 0.5$ relativamente à rejeição da hipótese estatística (H_0 = não há efeitos de interação).

Tabela 14. Resultado da análise estatística inferencial: teste ANOVA 2 fatores com interação.

Fonte	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Média dos Quadrados	F	p-value
Concentração Inicial	1	540	540,3	1,091	0,3168
pH	2	5447	2723,5	5,500	0,0202
Concentração Inicial : pH	2	1645	822,6	1,661	0,2307
Resíduos	12	5942	495,2		

A análise da Tabela 14 revela a inexistência de interação entre a concentração inicial (fator A) e o pH (fator B), ou seja, a interação entre todos os níveis de cada um desses fatores não altera o comportamento da variável resposta (eficiência de remoção) ao nível de significância de 0.05

Conjuntamente, é possível notar que esta constatação é derivada da divergência entre os testes aos efeitos principais de cada fator isoladamente sobre a eficiência de remoção, também ao nível de significância de 0.05. A partir da observação de tais resultados, pode-se concluir que a concentração inicial não afeta o comportamento da variável resposta, enquanto que o teste aplicado ao

pH aponta a existência de efeitos significativos desse fator sobre a variável resposta, nomeadamente a eficiência de remoção, ao se considerar os seus diferentes níveis.

A partir do p-value resultante do teste de efeitos principais ao pH (p-value = 0.0202), considera-se que seus diferentes níveis (pH 3, pH 7 e pH 9) provocam diferenças estatisticamente significativas nas eficiências médias de remoção do fluoreto pela mica. Tais diferenças são suficientemente elevadas para inferir que elas se refletem ao nível populacional tanto ao nível de significância de 0.05 quanto ao nível de 0.01.

A Figura 15 representa a visualização gráfica dos efeitos de interação entre os fatores A e B. O gráfico da esquerda analisa se a diferença entre as duas concentrações iniciais corresponde a uma diferença de comportamento nos diferentes níveis do fator B, nomeadamente o pH. Já o gráfico da esquerda examina se a diferença entre os três níveis do pH reflete numa diferença de comportamento nos diferentes níveis do fator A (concentração inicial).

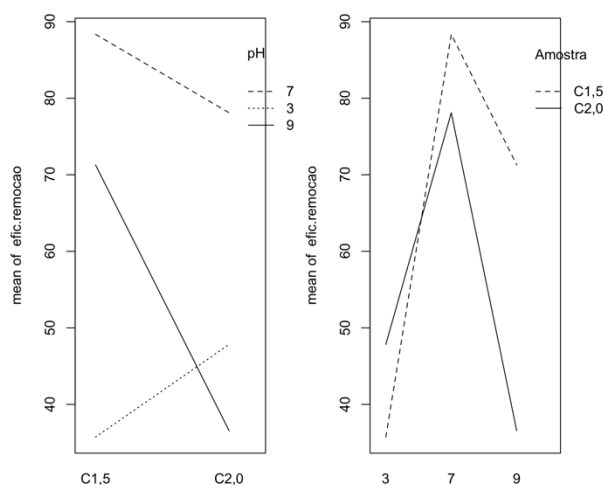


Figura 15. Gráficos de interação entre os dois fatores produzidos pela ANOVA.

A análise gráfica do modelo de interação ANOVA 2 fatores apresentada na Figura 15 corrobora a interpretação de inexistência de efeitos do fator concentração inicial, visto que o gráfico da esquerda não indica paralelismo entre as retas. As amostras com pH 7 e pH 9 possuem sua eficiência de remoção diminuída quando a concentração é aumentada de 1,5 mg L⁻¹ para 2,0 mg L⁻¹, ao mesmo tempo em que as amostras com pH 3 sofrem precisamente o contrário, um aumento da eficiência de remoção em detrimento do aumento da concentração. Esse fato, porém, não possui fundamento estatístico suficiente que garanta sua ocorrência na população, indicando que o mesmo pode ter sido condicionado a flutuação aleatória devido aos aspetos da situação experimental, como a metodologia utilizada ou o tamanho da amostragem.

Aditivamente, o gráfico da direita da Figura 15 mostra que os valores máximos da eficiência de remoção foram detetados nas amostras com pH 7, independentemente das concentrações de F⁻

iniciais. Embora, a eficiência tenha aumentado em ambas as concentrações, seu pico é visualizado na concentração inicial de 1,5 mg L⁻¹, cuja eficiência de remoção foi de 88,36%.

Já nos dois outros níveis do fator pH (3 e 9), pode-se notar uma relação inversa, visto que no pH 3, a maior eficiência de remoção se refere à concentração de F⁻ inicial de 2,0 mg L⁻¹, e no pH 9 a maior eficiência de remoção se refere à concentração inicial 1,5 mg L⁻¹.

Adicionalmente, efetuou-se o teste de comparações múltiplas de Tukey ao nível de significância de $\alpha = 0.5$, cujo principal objetivo é identificar a menor diferença significativa, em módulo, resultante da comparação das médias de nível de cada fator separadamente. Este método é aplicado sobre as amplitudes da distribuição studentizada e permite controlar o nível de significância do conjunto de testes de hipóteses. A Tabela 15 mostra os resultados relativos a este teste a Figura 16 os representa graficamente

Tabela 15. Resultado do teste de comparações múltiplas de Tukey.

Termos de comparação: concentração inicial (mg L ⁻¹) / pH	Diferenças	Extremo Inferior	Extremo Superior	p-value
2,0 : pH 3 / 1,5 : pH 3	12,1000000	-48,927978	73,127978	0,9825834
1,5 : pH 7 / 1,5 : pH 3	52,6200000	-8,407978	113,647978	0,1071331
2,0 : pH 7 / 1,5 : pH 3	42,3666667	-18,661311	103,394644	0,2537069
1,5 : pH 9 / 1,5 : pH 3	35,5533333	-25,4746644	96,581311	0,4170204
2,0 : pH 9 / 1,5 : pH 3	0,8333333	-60,194644	61,861311	1,0000000
1,5 : pH 7 / 2,0 : pH 3	40,5200000	-20,507978	101,547978	0,2924909
2,0 : pH 7 / 2,0 : pH 3	30,2666667	-30,761311	91,294644	0,5756345
1,5 : pH 9 / 2,0 : pH 3	23,4533333	-37,574644	84,481311	0,7845792
2,0 : pH 9 / 2,0 : pH 3	-11,2666667	-72,294644	49,751311	0,9872764
2,0 : pH 7 / 1,5 : pH 7	-10,2533333	-71,281311	50,774644	0,9916626
1,5 : pH 9 / 1,5 : pH 7	-17,0666667	-78,094644	43,961311	0,9282892
2,0 : pH 9 / 1,5 : pH 7	-51,7866667	-112,814644	9,241311	0,1153096
1,5 : pH 9 / 2,0 : pH 7	-6,8133333	-67,841311	54,214644	0,9987652
2,0 : pH 9 / 2,0 : pH 7	-41,5333333	-102,561311	19,494644	0,2706949
2,0 : pH 9 / 1,5 : pH 9	-34,72	-95,747978	26,307978	0,4405736

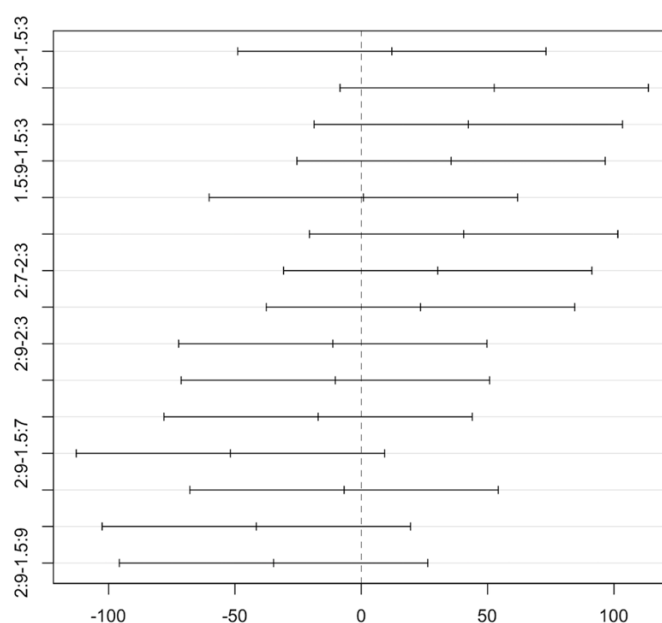


Figura 16. Representação gráfica das comparações múltiplas de Tukey.

A aplicação do teste de Tukey (Tabela 15 e Figura 15) revelou que todos os intervalos de confiança para as diferenças das médias de cada nível, comparadas em pares, incluem o valor 0. Significando dizer que os níveis do fator A e do fator B não produzem eficiências médias de remoção significativamente diferentes ao nível de significância de 0.05.

Entretanto, ao considerar um nível de significância maior, nomeadamente 0.1, dois pares de comparações se encontram relativamente próximas de serem consideradas significativamente diferentes, sendo estas apresentadas na Tabela 16.

Tabela 16. Pares de combinações entre o fator A e o fator B com p-value mais próximo de 0.01.

Termos de comparação: concentração inicial (mg L⁻¹) / pH	Diferenças	Extremo Inferior	Extremo Superior	p-value
1,5 : pH 7 / 1,5 : pH 3	52,6200000	-8,407978	113,647978	0,1071331
2,0 : pH 9 / 1,5 : pH 7	-51,7866667	-112,814644	9,241311	0,1153096

Neste caso, poderia ser afirmado que a combinação de concentração 1,5 mg L⁻¹ e pH 7 resulta numa eficiência de remoção quase sempre superior a produzida pela combinação de concentração inicial 1,5 mg L⁻¹ e pH 3. Enquanto que, a combinação entre concentração inicial 2,0 mg L⁻¹ e pH 9, resulta numa eficiência de remoção quase sempre inferior a gerada pela combinação de de concentração 1,5 mg L⁻¹ e pH 7. Porém, tais afirmações podem ser feitas somente em relação a esses dois pares de comparações, visto que, mesmo a um nível de significância maior, as outras combinações não diferem significativamente entre si.

Assim, a combinação entre a concentração inicial de 1,5 mg L⁻¹ e pH 7, com 88% de eficiência é quase significativamente melhor, ao nível de significância de 0.05, do que as combinações de concentração inicial 1,5 mg L⁻¹ e pH 3 e concentração inicial 2,0 mg L⁻¹ e pH 9, com 35,73% e 36,6% de eficiência de remoção, respetivamente.

4.2. Caracterização da Composição Química do Material micáceo: Lote M2

As Tabela 17 e 18 apresentam os resultados da análise de microsonda acerca da composição química do material micáceo lote:M1, enquanto que as Tabelas 19 e 20 apresentam os resultados do material micáceo lote:M2. Os resultados para os óxidos estão em percentagem de massa e os dos grupos em número de catiões por unidade de fórmula.

Os teores em lítio e hidrogénio não foram medidos, mas sim calculados a partir da estequiometria da mica. Carecem, portanto, de confirmação por outra técnica, particularmente no caso do lítio cujo valor deve ser tomado apenas como um indicador.

Tabela 17. Resultado da análise de microsonda referente à aos óxidos presentes na composição do material micáceo Lote:M1.

Compostos	Média %w.t.	Desvio Padrão
TiO ₂	0,6922	0,0287
SiO ₂	46,0438	0,2232
Cr ₂ O ₃	0,0643	0,0114
Al ₂ O ₃	31,1272	0,1169
BaO	0,0248	0,0241
FeO	4,0504	0,0372
MnO	0,0705	0,018
CaO	0,0071	0,0088
MgO	0,6074	0,0134
K ₂ O	10,7649	0,047
Na ₂ O	0,5958	0,0238
Li ₂ O	1,9464	0,5399
Cl	0,003	0,0035
F	0,4541	0,1044
H ₂ O	4,2531	0,057

Tabela 18. Resultado da análise de microsonda referente ao número de cátions presente na composição da amostra Lote:M1.

Grupo	Compostos	Média	Desvio Padrão
T	Si ⁴⁺	3,0891	0,0264
	Al ³⁺	0,9109	0,0264
	Total	4,0000	0,0000
M	Al ³⁺	1,5504	0,0372
	Fe ³⁺	0,2273	0,0029
	Mg ²⁺	0,0607	0,0012
	Li ⁺	0,5244	0,1429
	Total	2,4052	0,1033
I	K ⁺	0,9213	0,0026
	Na ⁺	0,0775	0,0029
	Total	1,0000	0,0000
A	OH ⁻	1,9033	0,0222
	F ⁻	0,0964	0,0223
	Total	2,000	0,0000

Tabela 19. Resultado da análise de microsonda referente à aos óxidos presentes na composição da amostra Lote:M2.

Compostos	Média %w.t.	Desvio Padrão
TiO ₂	0,7713	0,0248
SiO ₂	46,6653	0,3359
Cr ₂ O ₃	0,06442	0,0235
Al ₂ O ₃	31,3463	0,2034
BaO	0,0184	0,0218
FeO	3,618	0,1842
MnO	0,0536	0,0261
CaO	0,0076	0,0118
MgO	0,5861	0,0128
K ₂ O	10,7974	0,0468
Na ₂ O	0,6237	0,0222
Li ₂ O	1,7681	0,5479
Cl	0,0067	0,0086
F	0,3393	0,1058
H ₂ O	4,3347	0,0557

Tabela 20. Resultado da análise de microsonda referente ao número de cátions presente na composição da amostra Lote:M2.

Grupo	Compostos	Média	Desvio Padrão
T	Si ⁴⁺	3,1113	0,0289
	Al ³⁺	0,8887	0,0289
	Total	4,0000	0,0000
M	Al ³⁺	1,5745	0,0432
	Fe ²⁺	0,2017	0,0099
	Mg ²⁺	0,0583	0,0014
	Li ⁺	0,4734	0,1452
	Total	2,3529	0,107
I	K ⁺	0,9184	0,0028
	Na ⁺	0,0806	0,0026
	Total	1,0000	0,0000
A	OH ⁻	1,9277	0,0221
	F ⁻	0,0716	0,0224
	Total	2,000	0,0000

Os resultados das análises de microsonda das amostras do lote M1 e lote M2 do mineral micáceo mostraram que suas composições químicas são bastante semelhantes.

O alto teor de silício, alumínio e potássio é uma característica típica da classe dos filossilicatos, cuja estrutura é composta pela sobreposição de folhas poliméricas de tetraedros de óxido de silício e octaedros de óxido de alumínio unidas por interações interlamelares de íons de potássio (Fonseca & Airoidi, 2003; Lavikainen, 2016)

No geral, a configuração das folhas tetraédricas (T) e octaédricas (O) pode assumir duas classificações nos filossilicatos (Figura 17):

- Tipo 1:1 : tetraédrica-octaédrica (T-O)
- Tipo 2:1 : tetraédrica-octaédrica-tetraédrica (T-O-T)

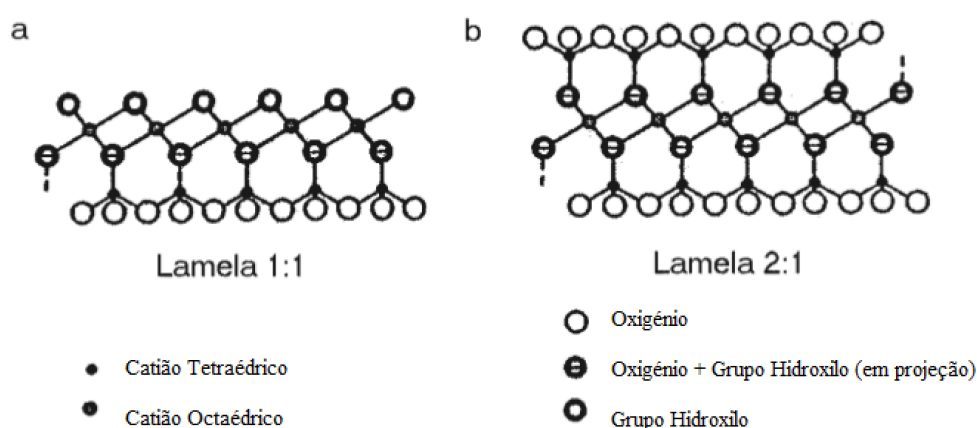


Figura 17. Representação da configuração estrutural dos filossilicatos: (a) tipo 1:1 e (b) tipo 2:1 (Fonseca & Airoidi, 2003).

A configuração estrutural tipo 2:1 abrange a maioria dos filossilicatos, incluindo os minerais micáceos (Figura 18).

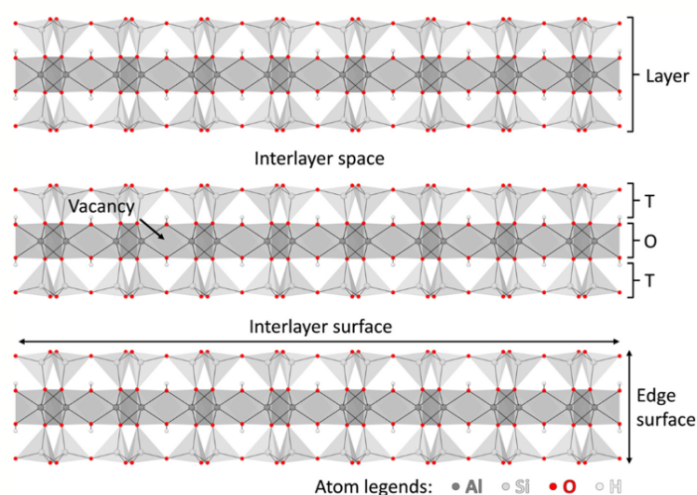


Figura 18. Representação da configuração estrutural de filossilicatos tipo 2:1 (Lavikainen, 2016).

A estrutura de arranjo das folhas do mineral e sua composição química exercem um papel fundamental em relação às eventuais trocas iônicas que possam acontecer entre a superfície do mineral e as outras espécies iônicas presentes em solução (Puka, 2008).

Segundo Chakraborty *et al.* (2007), tais minerais geralmente possuem 3 grupos de hidróxidos em sua superfície, sendo estes: aluminol, silanol e grupos de ácido de Lewis. Devido a essa característica, as micas apresentam alta reatividade nos locais de borda das suas camadas, onde o ocorrerá preferencialmente o fenômeno da adsorção.

Nesse sentido, Puka (2008) afirma que a capacidade de adsorção de fluoreto nas posições de bordos dos filossilicatos é extremamente dependente do pH da solução aquosa, uma vez que as cargas superficiais são modificadas conforme a sua variação.

Bower e Hatcher (1967) também asseguram que a remoção de fluoreto de solução aquosa a partir de minerais e solos é fortemente relacionada com a variação do pH do meio aquoso e ressaltam que esse processo também é acompanhado por liberação de íons OH^- .

A partir disso, minerais com alto teor de grupos hidroxilos na sua composição são particularmente interessantes para esse objetivo, pois tendencialmente os íons F^- o substituirão. Entretanto, deve-se ter em conta que a orientação dos grupos OH^- na estrutura do mineral micáceo também irão influenciar a extensão da troca de íons OH^- e F^- (Fonseca & Airolid, 2003; Robert, Beny, Ventura & Hardy, 1993).

Alguns dos grupos hidroxilos encontram-se no espaço entre a junção das camadas tetraédricas e octaédricas juntamente com oxigênios axiais e por isso, não podem ser compartilhados. Sendo que para a remoção de F^- , se devem considerar os grupos hidroxilos disponíveis localizados nos bordos do cristal (Fonseca & Airolid, 2003).

Nesse sentido, um estudo com diferentes granulometrias, nomeadamente menores do que a utilizada neste trabalho (250 μm), seriam pertinentes, pois possibilitariam o aumento superficial dos bordos do cristal do mineral micáceo.

Para além disso, segundo Barros, Sampaio e Calvancante (2005), o processo de extração de rochas pegmatíticas no nordeste do Brasil, nomeadamente na região de Seridó-Borborema, tem gerado uma elevada quantidade de mineral micáceo de baixo valor agregado devido à falta de técnica empregada no garimpo. Estes rejeitos, então, acumulam-se no terreno por longos períodos de tempo sem receber qualquer tipo de tratamento gerando um enorme impacto ambiental para a comunidade circundante dessa zona.

Santos, França e Ogasawara (2010) desenvolveram uma pesquisa acerca do beneficiamento de minerais micáceos dos garimpos da região de Seridó-Borborema visando sua posterior valorização. Esta alternativa, além de gerar um incentivo tecnológico e económico ao pequeno minerador também engloba os princípios de uma economia circular.

4.3. Ensaio de Determinação do Ponto de Carga Protónica Líquida Zero (pH_{CPLZ})

O cálculo do ponto de carga protónica líquida zero é realizado a partir da média aritmética dos pontos que aparentam corresponder à linearidade proposta pelo estudo.

A Tabela 21 e a Figura 19 apresentam os resultados da medição do pH final no ensaio de determinação do PCZ.

Tabela 21. Resultado do ensaio de determinação do Ponto de Carga Protónica Líquida Zero.

pH inicial	pH final			Média pH final
	1	2	3	
2,02	3,85	3,88	3,93	3,89
3,02	7,37	7,41	7,46	7,41
4,01	8,46	8,35	8,26	8,36
5,01	8,42	8,33	8,29	8,35
6,03	8,81	8,81	8,38	8,67
7,00	8,71	8,73	8,55	8,66
8,03	8,58	8,68	8,88	8,71
9,02	8,43	8,91	8,96	8,77
10,00	9,29	8,72	9,19	9,07

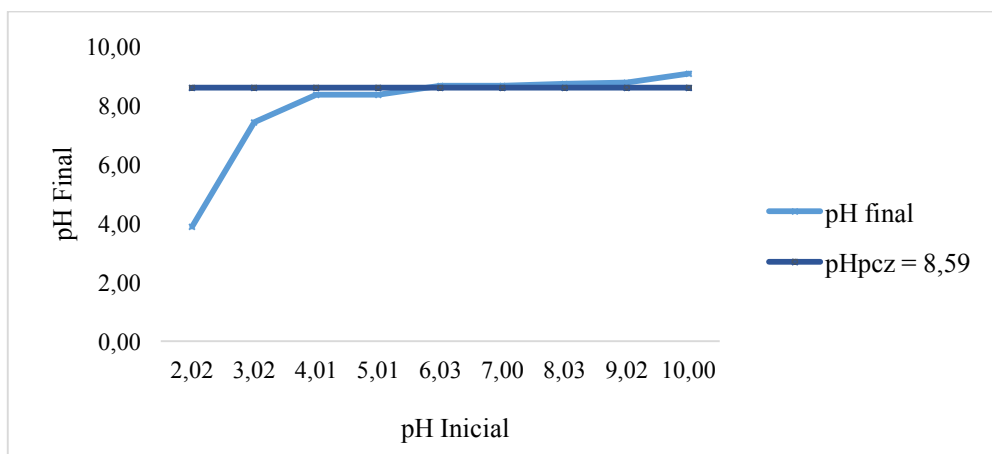


Figura 19. Gráfico da variação do pH ao final do ensaio de Determinação do Ponto de Carga Protónica Líquida Zero.

As médias do pH final das amostras revelam uma forte tendência de equilíbrio após decorrida as 24 horas de agitação. A partir da análise da Figura 16, é possível detetar a formação de um patamar bastante estável numa faixa ligeiramente alcalina.

De acordo com os resultados, a gama de pH final que corrobora este aspeto se encontra entre 8,36 e 8,77. Portanto, o ponto de carga protónica líquida zero do material micáceo objecto deste estudo é de 8,59, isto é, em pontos de pH próximos a este valor, a superfície do material adsorvente apresenta um efeito de tampão, visto que responde positivamente às variações de pH. Neste caso, tal processo se inicia ainda em pH ácido, especificamente 3, e logo tende a se estabilizar. Este resultado converge com o fato de a gama de pH próximo à neutralidade ter sido considerada como o melhor nível do fator B (pH) sobre a variável resposta (eficiência de remoção) no tratamento estatístico dos dados.

Segundo Alvarez-Silva, Mirnezami, Uribe-Salas e Finch (2010), o ponto de carga protónica líquida zero é definido como o ponto em que o logaritmo negativo da atividade dos iões determinantes de potenciais, nomeadamente H^+ e OH^- , é igual a zero.

No caso dos minerais filossilicatos, esse parâmetro é relacionado com as propriedades anisotrópicas e estruturais do cristal, as quais são afetadas de acordo com a direção da clivagem. Assim, a clivagem das lâminas do mineral implica a formação de um plano basal, enquanto que a clivagem perpendicular ao plano basal tende a quebrar as ligações químicas dando origem às superfícies de bordos dos cristais Alvarez-Silva, Mirnezami, Uribe-Salas e Finch (2010).

5. CONCLUSÃO

A partir dos resultados do ensaio de adsorção de fluoreto pela mica, pode-se notar que as amostras com pH próximo à neutralidade alcançaram os melhores resultados, face às outras duas condições de ensaio adotadas. Nessas condições, as eficiências médias de remoção para a

concentração inicial de 1,5 mg L⁻¹ e concentração inicial de 2,0 mg L⁻¹ foram de 88,36% (± 9,61) e 78,10% (± 21,37), respectivamente.

O tratamento estatístico dos dados revelou uma clara influência do fator pH sobre a variável resposta. De acordo com isso, é possível inferir que este padrão também ocorre ao nível populacional. Considera-se, portanto, que o potencial hidrogeniônico (pH) do meio é um parâmetro de extrema importância para otimizar a eficiência média de remoção de fluoreto com mica.

Relativamente ao parâmetro concentração inicial, a análise estatística indicou a inexistência de influência do mesmo sobre o comportamento da variável resposta, tanto em termos de seus efeitos principais isolados, quanto em termos dos efeitos de interação com o pH.

As análises de microsonda acerca da composição química dos dois lotes de mineral micáceo utilizados como adsorvente natural (M1 e M2), por sua vez, mostraram que estes são materiais mineralogicamente idênticos. Este resultado confirma a validação entre a comparação dos resultados obtidos para o ensaio de adsorção e para o ensaio de determinação do ponto de carga zero. É de se destacar também, o alto teor de grupos OH⁻ em sua composição, sendo lhe provavelmente, atribuído às elevadas eficiências médias de remoção alcançadas.

O método de derivação do pH utilizado para a predição das propriedades das cargas superficiais, demonstrou que o ponto de carga zero da mica é de 8,59. Esse estudo demonstra que em soluções com pH abaixo desse valor, a superfície reativa do mineral encontra-se carregada positivamente, comportando-se como um trocador de cátions. Este parâmetro é de enorme interesse no âmbito de estudos que visem compreender as melhores condições para potencializar a adsorção de fluoreto em materiais micáceos, visto que este elemento possui cargas elétricas superficiais negativas.

Ao analisar o ponto de carga zero da mica compreende-se o fato de que as condições mais favoráveis à adsorção de fluoreto estão contidas no intervalo da neutralidade (gama entre 6 a 8). Este estudo foi essencial para clarificar os resultados prévios obtidos no ensaio de adsorção e suportados pela análise estatística.

De acordo com o exposto na presente investigação, conclui-se que os minerais micáceos podem ser considerados como potenciais adsorventes naturais de fluoreto. Entretanto, é imprescindível a realização de estudos mais profundos relacionados à cinética da reação e suas propriedades termodinâmicas, para uma avaliação completa dos fatores que afetam todo o processo.

6. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A amostragem realizada não foi capaz de identificar diferenças significativas, em termos de eficiência média de remoção, para a variação da concentração inicial. Para complementar tais conclusões, requer-se estudos que envolvam outras gamas de valores de concentração inicial (nomeadamente com maiores amplitudes) e/ou o afinamento da metodologia utilizada nesse trabalho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agency for Toxic Substances and Disease Registry – ATSDR. (2003). Toxicological Profile for Fluorides, Hydrogen Fluoride and Fluorine. U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.

Ali, S., Thakur, S. K., Sarkar, A., & Shekhar, S. (2016). Worldwide contamination of water by fluoride. *Environmental chemistry letters*, 14(3), 291-315.

Alvarez-Silva, M., Mirnezami, M., Uribe-Salas, A. & Finch, J. A. (2010). Point of zero charge, isoelectric point and aggregation of phyllosilicate minerals. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 49(4), 405-410.

Amini, M., Mueller, K., Abbaspour, K. C., Rosenberg, T., Afyuni, M., Møller, K. N., Sarr, M. & Johnson, C. A. (2008). Statistical modeling of global geogenic fluoride contamination in groundwaters. *Environmental science & technology*, 42(10), 3662-3668.

Ayamsegna, J. A., Apambire, W. B., Bakobie, N., & Minyila, S. A. (2008). Removal of fluoride from rural drinking water sources using geomaterials from Ghana. 33rd. In *WEDC conference* (pp. 441-446).

Balmer, T. E., Christenson, H. K., Spencer, N. D., & Heuberger, M. (2008). The effect of surface ions on water adsorption to mica. *Langmuir*, 24(4), 1566-1569.

Balouch, A., Kolachi, M., Talpur, F. N., Khan, H., & Bhanger, M. I. (2013). Sorption kinetics, isotherm and thermodynamic modeling of defluoridation of ground water using natural adsorbents. *American Journal of Analytical Chemistry*, 4(05), 221.

Barros, F. M., Sampaio, J. A., & Cavalcante, P. M. T. (2005). Beneficiamento de Rejeito de Moscovita da Região do Seridó-Borborema (NE) para aplicações industriais. *XIII Jornada de Iniciação Científica-CETEM*, 1-6.

Bhatnagar, A., Kumar, E., & Sillanpää, M. (2011). Fluoride removal from water by adsorption—a review. *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 811-840.

Bianchi, L. R. O. (2015). Quantificação de Flúor em chás consumidos no Paraná. *Arquivos do Museu Dinâmico Interdisciplinar*, 18(2), 25-32.

Black G. V., McKay F. S. (1916). Original Communications. An Investigation of mottled teeth. An endemic developmental imperfection of the enamel of the teeth heretofore unknown in the literature of dentistry. *Dental Cosmos*, 58(1), p. 477-484.

Bower, C. A., & Hatcher, J. T. (1967). Adsorption of fluoride by soils and minerals. *Soil Science*, 103(3), 151-154.

Bray, A. W., Benning, L. G., Bonneville, S., & Oelkers, E. H. (2013). Biotite surface chemistry as a function of aqueous fluid composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 128, 58-70.

Bray, A. W., Oelkers, E. H., Bonneville, S., Wolff-Boenisch, D., Potts, N. J., Fones, G., & Benning, L. G. (2015). The effect of pH, grain size, and organic ligands on biotite weathering rates. *Geochimica et cosmochimica acta*, 164, 127-145.

Brunt, R., Vasak, L., & Griffioen, J. (2004). Fluoride in groundwater: probability of occurrence of excessive concentration on global scale. Igrac: international groundwater resources assessment Centre.

Burke, J. (2017). *The Fluoridated Water Controversy: Unbiased Reference Source & What You Need to Know*. Lulu. com.

Burt, B. A. (1992). The changing patterns of systemic fluoride intake. *Journal of Dental Research*, 71(5), 1228-1237.

Carabineiro, S. A. C., Thavorn-Amornsri, T., Pereira, M. F. R., Serp, P., & Figueiredo, J. L. (2012). Comparison between activated carbon, carbon xerogel and carbon nanotubes for the adsorption of the antibiotic ciprofloxacin. *Catalysis Today*, 186(1), 29-34.

Carvalho, J. A. F. (2017). Caracterização dos minerais micáceos presentes em minérios fosfáticos do Centro-Sudeste do Brasil. (Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais).

Centers for Disease Control and Prevention – CDC. (2016). Disponível em <https://www.cdc.gov/fluoridation/basics/index.htm>

Centers for Disease Control and Prevention – CDC. (2015). US Public Health Service Recommendation for Fluoride Concentration in Drinking Water for the Prevention of Dental Caries. *Public Health Reports*, 130(4), 318.

Ceolin, L. P. W., Junior, T. R. A., Morais, M. M., Rosado, J., Veloso, A. D., Paulino, B. F., & Martins, L. L. (2015). Biotite (Black Mica) as an Adsorbent of Pesticides in Aqueous Solution. *Water, Air, & Soil Pollution*, 226(8), 231.

Ceolin, L. P. W. (2017). Monitorização Ambiental de Bacias Hidrográficas e ensaios de Adsorção de Contaminantes da Água utilizando Biotita. (Tese de Doutoramento, Universidade de Lisboa).

Chakraborty, S., Wolthers, M., Chatterjee, D., & Charlet, L. (2007). Adsorption of arsenite and arsenate onto muscovite and biotite mica. *Journal of Colloid and Interface Science*, 309(2), 392–401.

Cheng, L., Fenter, P., Nagy, K. L., Schlegel, M. L., & Sturchio, N. C. (2001). Molecular-scale density oscillations in water adjacent to a mica surface. *Physical Review Letters*, 87(15), 156103.

Chidambaram, S., Ramanathan, A. L., & Vasudevan, S. (2003). Fluoride removal studies in water using natural materials. *Water SA*, 29(3), 339-344.

Chouhan, S., & Flora, S. J. S. (2010). Arsenic and fluoride: two major ground water pollutants. *Indian Journal of Experimental Biology*, Vol. 48, 66-678.

Clarkson, J., McLoughlin, J., & O’Hickey, S. (2003). Water fluoridation in Ireland—a success story. *Journal of dental research*, 82(5), 334-337.

Corrêa, J. (2003). Mineralogia e gênese das principais classes de solos de encostas basálticas do estado de Santa Catarina. (Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Santa Catarina).

Cutrufelli, R., Pehrsson, P., Patterson, K., Wilger, J., Haytowitz, D., & Holden, J. (2005). USDA National Fluoride Database of Selected Beverages and Foods.

Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de agosto, que estabelece normas, critérios e objetivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático. Disponível em: <https://dre.pt/application/conteudo/430457>.

Deer, W. A., & Zussman, J. (1962). *Rock-forming minerals: Sheet silicates* (Vol. 3). Wiley.

Deolin, M. H. D. S., Fagnani, D., Arroyo, P., & Barros, M. (2013). Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes. *Maringá: Centro Universitário Cesumar*, 2-5.

Direção Geral da Saúde – DGS (2005). Disponível em: <https://www.dgs.pt/...e.../estudo-nacional-de-prevalencia-das-doencas-oraais-pdf.aspx>

Elsabawy, K. M., & Tawfik, A. T. (2012). Green Synthesis of Nano-Fe – Biotite for Removal of Hazardous Metals Ions from Aqueous Solutions, 1(7), 250–257.

Empresa Portuguesa das Águas Livres SA – EPAL (2017). Disponível em: <http://www.epal.pt/EPAL/docs/default-source/agua/torneiras-na-cidade-de-lisboa/2017/novembro.pdf?sfvrsn=2>

European Food Safety Authority – EFSA. (2013). Scientific opinion on Dietary Reference Values for fluoride. EFSA J, 11, 3332.

Fawell, J. K., Bailey, K., Chilton, J., Dahi, E., Fewtrell L. & Magara Y. (2006). *Fluoride in drinking-water*. World Health Organization.

Fejerskov, O., Baelum, V., & Richards, A. (1996). Dose-response and dental fluorosis. *Fluoride in dentistry*, 2, 153-66.

Fonseca, J. C. L. D., Marchi, M. R. R. D. & Fonseca, J. C. L. D. (2000). Substâncias Químicas Perigosas à Saúde e ao Ambiente. *Cultura Acadêmica*.

Fonseca, M. G. D., & Airoidi, C. (2003). Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossicatos com organossilanos. *Química Nova*.

Fung, K. F., Zhang, Z. Q., Wong, J. W. C., & Wong, M. H. (1999). Fluoride contents in tea and soil from tea plantations and the release of fluoride into tea liquor during infusion. *Environmental pollution*, 104(2), 197-205.

Guilarduci, V. V. D. S., Mesquita, J. P. D., Martelli, P. B. & Gorgulho, H. D. F. (2006). ADSORÇÃO DE FENOL SOBRE CARVÃO ATIVADO EM MEIO ALCALINO. *Quim. Nova*, 29(6), 1226-1232.

Habuda-Stanić, M., Ravančić, M. E., & Flanagan, A. (2014). A review on adsorption of fluoride from aqueous solution. *Materials*, 7(9), 6317-6366.

Honorio, J. F., Veit, M. T., & Tavares, C. R. G. (2015). Adsorção de Hormônios em Solução Presentes nos Efluentes da Suinocultura Utilizando Casca de Arroz como adsorvente. In *XXXVII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados*.

Kanduti, D., Sterbenk, P., & Artnik, B. (2016). Fluoride: a review of use and effects on health. *Materia socio-medica*, 28(2), 133.

Khan, M. N., & Sarwar, A. (2007). Determination of points of zero charge of natural and treated adsorbents. *Surface Review and Letters*, 14(03), 461-469.

Komati, S. H. (2008). Flúor em água e prevalência de fluorose no estado de São Paulo. (Dissertação de Mestrado Universidade Estadual de Campinas).

Kruyt H. R. (1952). Irreversible Systems, Colloid Science, Vol. 1 p. 80. Elsevier, Amsterdam.

Kut, K. M. K., Sarswat, A., Srivastava, A., Pittman, C. U., & Mohan, D. (2016). A review of fluoride in african groundwater and local remediation methods. *Groundwater for Sustainable Development*, 2, 190-212.

Lavikainen, L. (2016). The structure and surfaces of 2: 1 phyllosilicate clay minerals. Departamento de Química da Universidade da Finlândia Oriental, N. 37.

Lee, S. Y., Baik, M. H., Lee, Y. J., & Lee, Y. B. (2009). Adsorption of U (VI) ions on biotite from aqueous solutions. *Applied Clay Science*, 46(3), 255-259.

Lei no 6.050, de 24 de maio de 1974. Dispõe sobre a obrigatoriedade da fluoretação das águas em sistema de abastecimento. Diário Oficial União. 1974; 27 maio. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L6050.htm

Lichtfouse, E., Schwarzbauer, J., & Robert, D. (Eds.). (2015). *CO2 sequestration, biofuels and depollution* (Vol. 5). Springer.

Lima, Y. B. D. O., & Cury, J. A. (2001). Ingestão de flúor por crianças pela água e dentifrício. *Revista de Saúde Pública*, 35, 576-581.

Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., & Naidu, R. (2013). Defluoridation of drinking water using adsorption processes. *Journal of Hazardous materials*, 248, 1-19.

Martinicorena, J. C., & Calvo, J. C. L. Salud Pública Bucodental. *Francia*, 1, 2.

Martins, L. L. (2015). Eficiência do uso de biotite na remoção de As em águas. (Dissertação de Mestrado, Universidade de Lisboa).

Masamba, W. R. L., Thole, B., Sajidu, S. M. I., & Mwatseteza, J. F. (2008). Groundwater fluoride levels in villages of Southern Malawi and removal studies using bauxite.

Miller, G. W., Shupe, J. L., & Vedina, O. T. (1999). Accumulation of fluoride in plants exposed to geothermal and industrial water. *Fluoride*, 32(2), 74-83.

Mimura, A. M. S., Vieira, T. D. A., Martelli, P. B., & Gorgulho, H. D. F. (2010). Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . *Química Nova*, 33(6), 1279-1284.

Mohapatra, M., Anand, S., Mishra, B. K., Giles, D. E., & Singh, P. (2009). Review of fluoride removal from drinking water. *Journal of environmental management*, 91(1), 67-77.

Mullen, J. (2005). History of water fluoridation. *British Dental Journal*, 199(s7), 1.

National Health and Medical Research Council – NHMRC. (2017). *Information Paper - Water Fluoridation: Dental and Other Human Health Outcomes*. Report prepared by the Clinical Trials Centre at University of Sydney. Canberra.

National Health and Medical Research Council – NHMRC. (2007). A systematic review of the efficacy and safety of fluoridation: Part A, Review methodology and results.

National Research Council – NRC. (2006). Fluoride in drinking water: a scientific review of EPA's standards. *National Academies Press*.

Peckham, S., & Awofeso, N. (2014). Water fluoridation: a critical review of the physiological effects of ingested fluoride as a public health intervention. *The Scientific World Journal*, 2014.

Peixoto, E. M. A., & Químico, E. (1998). Flúor. *Química nova na escola*, (8), 43.

Piddennavar, R., & Krishnappa, P. (2013). Review on defluoridation techniques of water. *Int. J. Eng. Sci*, 2, 86-94.

Pizzo, G., Piscopo, M. R., Pizzo, I., & Giuliana, G. (2007). Community water fluoridation and caries prevention: a critical review. *Clinical oral investigations*, 11(3), 189-193.

Portaria nº 635/Bsb, de 26 de dezembro de 1975. Aprova normas e padrões sobre a fluoretação da água tendo em vista a Lei no 6050/74. Disponível em: <https://central3.to.gov.br/arquivo/349893/>

Portaria no 2914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Ministério da Saúde. Disponível em: http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html

Puka, L. R. (2008). Fluoride adsorption modelling and the characterization of clays for defluoridation of natural waters. (Tese de doutoramento, Universidade de Joanesburgo).

Ramdani, A., Taleb, S., Benghalem, A., & Ghaffour, N. (2010). Removal of excess fluoride ions from Saharan brackish water by adsorption on natural materials. *Desalination*, 250(1), 408-413.

Real Decreto 140/2003, de 7 de fevereiro, que estabelece critérios sanitários para a qualidade da água para consumo humano. Disponível em: <https://www.boe.es/buscar/pdf/2003/BOE-A-2003-3596-consolidado.pdf>

Regalbuto, J. R., & Robles, J. (2004). The engineering of Pt/carbon catalyst preparation. *University of Illinois, Chicago*.

Reto, M., Figueira, M. E., Filipe, H. M., & Almeida, C. M. (2008). Teor de fluoretos em infusões de chá verde (*Camellia sinensis*). *Química Nova*, 31(2), 317-320.

Ribeiro, M. V. (2011). Uso de carvão de osso bovino na defluoretação de água para uso em abastecimento público. (Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte).

Robert, J. L., Beny, J. M., Della Ventura, G. & Hardy M. (1993). Fluorine in micas: crystal-chemical control of the OH-F distribution between trioctahedral and dioctahedral sites. *Eur. J. Mineral*, 7-18.

Rodier, J. (1990). *Análisis de las aguas: aguas naturales, aguas residuales, agua de mar; química, fisicoquímica, bacteriología, biología*. Omega.

Sampaio, J. A., Andrade, M. C. D., & Baltar, C. A. M. (2008). Fluorita. CETEM/MCT.

Santos, L. F. P. D. (2017). Fluoretação das águas de abastecimento público: onze anos de projeto que promove o heterocontrole dos teores de flúor de 40 municípios do noroeste paulista e correlação entre níveis de fluoreto e variações pluviais. (Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”)

Santos, S. F., França, S. C. A., & Ogasawara, T. (2010). Beneficiamento De Mica Da Região Borborema-Seridó. II Simpósio de Minerais Industriais do Nordeste.

Shah, R. (2017). A Review paper on Removal of Removal of Fluorine from Drinking Water. *International Journal of Current Research*. Vol. 9. 53919-5392

Sharma, B., Singh, P., Dobhal, R., Saini, V. K., Sundriyal, M., Sharma, S., & Khanna, S. K. (2017). Occurrence, Detection and Defluoridation of Fresh Waters. *American Journal of Water Resources*, 5(1), 5-12.

Shilpa, R. (2017). Fluorosis and its relation to Dental Caries: Review. *Jornal of Pharmaceutical Sciences and Research* Vol. 9. 1237-1239

Silva, S. S. (2005). Remoção de cádmio e chumbo por adsorção em minerais micáceos. (Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande – Centro de Ciências e Tecnologia)

Sivarajasekar, N., Paramasivan, T., Muthusaravanan, S., Muthukumaran, P., & Sivamani, S. (2017). Defluoridation of water using adsorbents-A concise review. *Journal of Environment & Biotechnology Research*, 6(1), 186-198.

Soares, A. C. B. (2013). Cárie e Fluorose Dentárias: Revisão de Literatura. São Paulo, Brasil. (Monografia, Universidade Estadual de Campinas).

Song, R., Yang, S., Xu, H., Wang, Z., Chen, Y., & Wang, Y. (2018). Adsorption Behavior and Mechanism for the Uptake of Fluoride Ions by Reed Residues. *International journal of environmental research and public health*, 15(1), 101.

Suneetha, M., Sundar B. S. & Ravindhranath K. (2015). Studies on Defluoridation Techniques: A Critical Review. *International Journal of ChemTech Research*. Vol.8, nº8, 295-309.

Susheela, A. K., Mudgal, A., & Keast, G. (1999). Fluoride in water: An overview. *Water front*, 11-13.

Statutory Instruments n°42/2007 - Fluoridation of Water Supplies Regulations. N°. 42. Disponível em: <http://www.irishstatutebook.ie/eli/2007/si/42/made/en/print>

U.S. Department of Health and Human Services Federal Panel on Community Water Fluoridation. (2015). U.S. Public Health Service Recommendation for Fluoride Concentration in Drinking Water for the Prevention of Dental Caries. *Public Health Reports*, 130(4), 318–331.

Waldbott, G. L., Burgstahler, A. W., & McKinney, H. L. (1978). *Fluoridation: the great dilemma*. Coronado Pr.

Waghmare, S. S., & Arfin, T. (2015a). Fluoride removal from water by various techniques. *Int J Innov Sci Eng Technol*, 2, 560-571.

Waghmare, S. S., & Arfin, T. (2015b). Fluoride Removal by Clays, Geomaterials, Minerals, Low Cost Materials and Zeolites by Adsorption: A Review. *International Journal of Science, Engineering and Technology Research*, 4(11), 3663-3676.

World Health Organization – WHO. (2017). Guidelines for drinking-water quality: incorporating first addendum. In *Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating first addendum*.

World Health Organization – WHO. (2004). Fluoride in drinking-water. *Background document for development of WHO Guidelines for drinking–water quality: World Health Organization*.

Xu, L., Wu, H., Dong, F., Wang, L., Wang, Z., & Xiao, J. (2013). Flotation and adsorption of mixed cationic/anionic collectors on muscovite mica. *Minerals Engineering*, 41, 41-45.

Yang, Y., Chun, Y., Sheng, G., & Huang, M. (2004). pH-dependence of pesticide adsorption by wheat-residue-derived black carbon. *Langmuir*, 20(16), 6736-6741.

Yoder, H. S. (1959). Experimental studies on micas: a synthesis. *Clays Clay Miner*, 6, 42À60

